This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

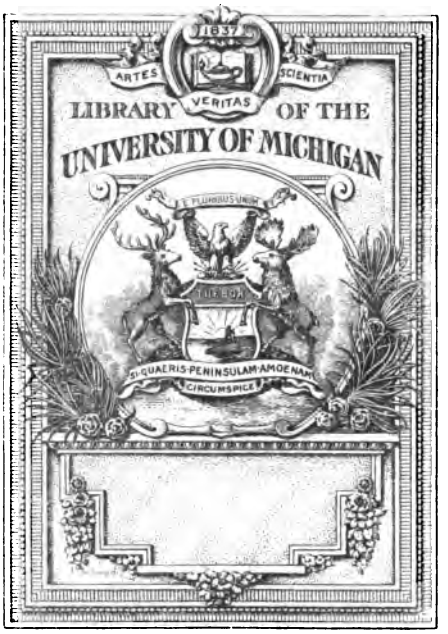
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

CHEM. LIB.
QD
481
.H698
1892

B 453323


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Chemical Library
QII
481
.H698
1892

STEREOCHEMIE.

NACH J. H. VAN'T HOFF'S

„DIX ANNÉES DANS L'HISTOIRE D'UNE THÉORIE."

UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS

NEU BEARBEITET

VON

DR. W. MEYERHOFFER.

LEIPZIG UND WIEN.
FRANZ DEUTICKE.
1892.

K. und k. Hofbuchdruckerei Karl Prochaska in Teschen.

Vorwort.

Seit dem Erscheinen der „Dix années dans l'histoire d'une theorie" sind fünf Jahre verflossen, während welcher sich die Stereochemie einer stetig wachsenden Aufmerksamkeit erfreute und wichtige Resultate erzielte. Die vorliegende deutsche Umarbeitung des erwähnten Büches will eine Darlegung unserer gegenwärtigen Kenntnisse auf stereochemischem Gebiete sein. Herrn Professor J. H. van't Hoff, der an der Neubearbeitung den hauptsächlichsten Antheil nahm, ist der Unterzeichnete zum besten Danke verpflichtet.

Ein gleicher gebührt Herrn K. Mangold in Wien für dessen gelegentliche, freundliche Beihilfe.

Lespezi, Rumänien, März 1892.

W. Meyerhoffer.

Inhaltsverzeichnis.

Historische Einleitung. Definition der Stereochemie. Ihre Begründung durch J. H. van't Hoff und J. A. Le Bel. Antheil Pasteurs. Schicksal der Theorie. Entstehung einer Stickstoffstereochemie. . . . . 1—4

I. Stereochemie des Kohlenstoffs. 5—110

Erstes Capitel.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

1. Darlegung der Grundidee.

Unmöglichkeit, gewisse Isomeriefälle mit Hilfe der bisherigen Structurchemie zu erklären. Dies gelingt mittelst des „asymmetrischen Kohlenstoffatoms." Seine graphische Darstellung. Die Theorie braucht nicht reguläre Tetraeder anzunehmen.

2. Experimentelle Bestätigung der Grundidee.

A. Haupteigenthümlichkeiten der Körper mit asymmetrischem Kohlenstoffatom. Rotationsvermögen nnd krystallinische Form.

B. Beweise für das Zusammentreffen einer gewissen Isomerie mit der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

a) Liste der activen Verbindungen. Widerlegung entgegengesetzter Ansichten. — Die Activität verschwindet mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Belege hiefür. — Besondere Fähigkeit des Organismus, active Verbindungen zu erzeugen.

b) Eigenschaften der Körper, welche das asymmetrische Kohlenstoffatom enthalten.

Durch Laboratoriumsreactionen entstehen niemals active Verbindungen, sondern nur spaltbare Gemenge. Liste der gespaltenen Verbindungen. Unmöglichkeit der Spaltung bei Abwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. — Begriff des inactiven, nicht spaltbaren Typus.

Ein solcher ist bei der Apfelsäure nicht vorhanden und tritt nur bei Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen auf. — Jedes asymmetrische Kohlenstoffatom hat nothwendig Activität im Gefolge. — Entstehung inactiver Gemenge beim Erhitzen activer Derivate. Thermodynamische Erklärung . . . . . 5—36

Zweites Capitel.

Einfache Bindung des Kohlenstoffatoms.

1. Anwendung der Grundvorstellungen.

Relative Stellung der sechs Gruppen. Graphische Darstellung. Asymmetrie bei einem und bei mehreren Kohlenstoffatomen.

2. Bestätigung der Grundidee.

a) Zahl der bekannten Isomeriefälle bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Borneole, Atropine, Arabinosen, Glucosen, Gluconsäuren u. a.

b) Charakter und Bildungsweise der Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Einführung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms in eine Verbindung. Zahl der möglichen entstehenden Isomeren. Belege beim Kampher, Gluconsäuren u. a. Einführung von zwei neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Beispiele: Dibromide der ungesättigten Säuren, zweifach alkylische Bernstein- und Glutarsäuren, sowie Glycole.

c) Umwandlung von Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Phasen der Umwandlung. Ansicht Pasteurs. Belege für die Umwandlung eines der asymmetrischen Kohlenstoffatome. Borneol, Menthol, Gluconsäuren.

d) Vereinfachung durch Symmetrie in der Formel. Die Zahl der Isomeren nimmt ab, falls die Formel eine symmetrische ist. Definition des inactiven nicht-spaltbaren Typus. Belege bei der Weinsäure, beim Erythrit, bei den symmetrischen, zweifach alkylirten Bernsteinsäuren, und anderen. Complication durch Eintritt einer Gruppe zwischen die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome. Zwei Fälle. 1) Gleichheit der an den intermediären Kohlenstoff gebundenen Gruppen, wie Dimethylglutarsäuren etc. 2) Ungleichheit jener Gruppen, wie Trioxyglutarsäuren. Vier asymmetrische Kohlenstoffatome bei symmetrischer Formel, wie Mannit und Saccharinsäure. 37—55

Drittes Capitel.

Spaltung der inactiven Gemenge. Umwandlungstemperatur.

Die drei Pasteur'schen Methoden zur Spaltung inactiver Gemenge.

1. Mit Hilfe von Organismen. Aufzählung der so gespaltenen Verbindungen.

2. Mit Hilfe activer Verbindungen. Belege.

3. Spontane Spaltung. Begriff der Umwandlung. Analogie zwischen Racemat und Doppelsalzbildung. Unterschied beider Phänomene. Versuchs- und Umwandlungstemperatur. 56—65

Viertes Capitel.

Numerischer Wert des Drehvermögens.

Guye's Assymmetrieproduct. Abhängigkeit des Drehvermögens von den Gruppengewichten. Diesbezügliche Regeln. Ausser jenen Gewichten beeinflusst auch noch die interatomistische Distanz das Drehvermögen. Belege für die Regeln bei den Amyl- und Weinsäurederivaten. Die elektrolytische Dissociationstheorie beseitigt den Einwand des Oudemans'schen Gesetzes. 66—74

Fünftes Capitel.

Die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen.

1. Darlegung der Grundidee. Historisches. Relative Stellung der vier an die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome haftenden Gruppen. Graphische Darstellung. Mögliche Isomeriefälle.

2. Bestätigung der Grundidee.

Charakter der neuen Isomerie. Entgegen der in den ersten Capiteln behandelten Isomerie, waren bei dieser auch andere Erklärungsversuche — durch planchemische Constitutionsverschiedenheit — denkbar. Dieselben wurden jedoch immer widerlegt. — Liste der zu dieser Isomeriegattung gehörenden Verbindungen.

A. Derivate von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

B. Einbasische, ungesättigte Säuren und deren Derivate (Acrylsäurereihe).

C. Einbasische, ungesättigte Säuren und deren Derivate (Zimmtsäurereihe.)

D. Zweibasische ungesättigte Säuren und deren Derivate (Fumar- und Maleïnäurereihe).

Dreifache Bindung des Kohlenstoffatoms. Hier decken sich plan- und stereochemische Vorstellungen. 75—87

Sechstes Capitel.

Ringförmige Verbindungen.

Isomeriefälle bei den Polymethylenen. Graphische Darstellung der Isomerieen bei den Trithiomethylenen, Hexahydrophtalsäuren, Hydromellithsäuren, Hexachlorbenzolen, Inosit, Tetra- und Dihydroterephtalsäuren. Mit diesen und anderen Thatsachen stimmt nur die Annahme einer ebenen Benzolformel. — Relative Abstände der Kohlenstoffatome in offenen und geschlossenen Ketten. Consequenzen in Bezug auf die Stabilität des Benzols. 88—98

Siebentes Capitel.

Relative Stellung bei Stereomeren.

Einfache Bindung. Projective Darstellung einer Verbindung mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Graphische Unterscheidung der 16 möglichen Glucosen und der 10 möglichen Saccharinsäuren. Wahl einer dieser Formeln auf Grund chemischer Thatsachen bei der Glucose und der Saccharinsäure. — Doppelte Bindung. Zwei Principe. 1. Möglichste Erhaltung der atomistischen Structur bei Additionen. 2. Gegenseitige Beeinflussung der Gruppen innerhalb der Molekel-Formeln der Fumar- und Maleïnsäure. Über die Stabilität einer Isomere entscheidet die grössere Bildungswärme. Auch das Leitungsvermögen bestätigt die gewählten Formeln der Fumar- und Maleïnsäure. 94—110

II. Stereochemie des Stickstoffs.

Entdeckung der isomeren Benzildioxime. Vermuthungen über neue Isomeriearten beim Kohlenstoff. Ihre Widerlegung. Stereomere Stickstoffverbindungen. 1. Monoxime. A. Aldoxime (Aldehydderivate). B. Ketoxime (Acetonderivate). 2. Dioxime. Hydroxylamine. Allgemeiner Fall von Stickstoffisomerien. Ihre graphische Darstellung. Le Bel's Spaltungsversuche bei substituirten Salmiaken. Nur die höher alkylirten Salmiake liefern (optisch active) Isomere. 111—120

Autoren-Register. 121—123
Sach-Register. 124—128
Berichtigungen. 128

Historische Einleitung.

Unter Stereochemie — im engeren und eigentlichen Sinne — versteht man jene Capitel der Chemie, in denen zur Erklärung der bestehenden Thatsachen Betrachtungen über die räumliche Lagerung der Atome nothwendig werden. Dies ist vorderhand bloss bei gewissen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen der Fall. Im weiteren Sinne dagegen umfasst die Stereochemie sämmtliche Verbindungen genannter Elemente (vorläufig kommen bloss diese beiden Grundstoffe in Betracht), weil bei ihnen eine Lagerung im Raume angenommen werden darf, wenn auch, theils aus Bequemlichkeit, theils aus Gewohnheit zur Darstellung der meisten von ihnen noch ebene Formelbilder zur Anwendung gelangen. Die Grundvorstellungen der stereochemischen Wissenschaft sind fast gleichzeitig von zwei Gelehrten formulirt worden.

Im September 1874 veröffentlichte J. H. van't Hoff eine holländische Broschüre, [1]) welche bereits alle wesentlichen, noch heute gültigen Ideen entwickelte. Im November desselben Jahres erschien eine Abhandlung von J. A. Le Bel,[2]) welcher unabhängig von van't Hoff zu theilweise ganz analogen Ergebnissen gelangt war. Insbesondere hatten beide Forscher erkannt, dass bei Anwesenheit von vier verschiedenen Gruppen, also bei einem „asymmetrischen Kohlenstoffatom" zwei optisch-active Isomere vorhanden sind. Dagegen hatten die Verhältnisse bei den ungesättigten Verbindungen von

[1]) Voorstel tot uitbreiding der structuurformules in de ruimte.

[2]) Bull. soc. chim. de Paris 1874 pag. 337.

Seiten des holländischen Gelehrten eine eingehendere Besprechung erfahren, als bei Le Bel.

Wie jede andere wissenschaftliche Hypothese, so hat auch die hier zuerst bestimmt ausgesprochene Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms ihre Vorläufer aufzuweisen. Als ein solcher ist vor allem Pasteur anzuführen, dessen klassische „Leçons sur la dissymétrie moléculaire" bereits 1861 erschienen. Pasteur entdeckte den Zusammenhang zwischen optischer Activität und hemiëdrischer Krystallform. Er erkennt, dass in den beiden optisch activen Isomeren die Moleküle eine asymmetrische Anordnung besitzen, welche sich wie Bild zu Spiegelbild verhalten. Er erwägt sogar, ob den Atomen am Kohlenstoff nicht eine tetraëdrische Anordnung zukommt. [1]) Er entdeckt die spaltbaren Verbindungen, lehrt ihre Beziehungen zu den activen Substanzen kennen und beschreibt die noch heute giltigen Methoden der Spaltbarkeit. Kurz, das eine Capitel der Stereochemie, nämlich das der optisch activen Isomeren, ist von Pasteur schon sehr vollständig ausgearbeitet, es fehlt aber noch als Schlüssel der Begriff des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, ferner die Erkenntnis vom Wesen des inactiven nicht spaltbaren Typus. Es liegen noch einige andere Andeutungen über die Nothwendigkeit stereochemischer Betrachtungen vor. So schlägt Paterno [2]) im Jahre 1869 vor, die Isomerien der Verbindung $C_2H_4Br_2$ durch eine tetraedrische Anordnung der mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen zu versinnbildlichen. J. Wislicenus constatirt, dass die ebenen Formelbilder zur Deutung gewisser Isomeriefälle ungenügend sind und spricht sich für eine Lagerung der Atome im Raume aus. [3]) Diese Bemerkung ist deshalb von Interesse, weil sie van't Hoff auf Beschäftigung mit diesen Problemen lenkt.

---

[1]) Siehe pag. 13.

[2]) Giorn. di Scienze Naturali ed. Econ. Vol. V. 1869 Palermo.

[3]) Siehe pag. 6.

Eine französische Ausgabe der erwähnten holländischen Broschüre erschien 1875 unter dem Titel „La chimie dans l'espace", eine deutsche von Herrmann besorgte Ausgabe „Die Lagerung der Atome im Raume" im Jahre 1877. Die zweite französische Auflage „Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam" folgte 1887.

Die van't Hoff-Le Bel'sche Theorie blieb anfangs fast unbeachtet und wurde abgesehen von einigen Bemerkungen Berthelot's (siehe pag. 30) kaum in den Kreis wissenschaftlicher Discussionen gezogen. Zwar wurden eine Reihe von Untersuchungen von dieser Theorie beeinflusst und das experimentelle Material der Stereochemie mehrte sich von Jahr zu Jahr, wie schon aus einem Vergleich der ersten und zweiten französischen Auflage hervorgeht. Auch von Seiten der wenigen Forscher, welche in die Lage kamen die van't Hoff-Le-Bel'sche Theorie zu erproben oder sich sonstwie mit ihr zu beschäftigen, und von welchen wir nur Landolt, Piutti, und Mauthner hervorheben wollen, wurde keinerlei Widerspruch gegen die neuen Ansichten laut, vielmehr immer wieder ihre Anlehnung an die Erfahrung betont. Ja, die französische Akademie der Wissenschaften krönte bereits im Jahre 1881 die Arbeiten Le Bel's mit dem „Prix Jecker" und die Grundzüge der Theorie begannen sogar in die elementaren Lehrbücher ihren Einzug zu halten.

Aber die relativ äusserst geringe Zahl von wissenschaftlichen Untersuchungen, welche mit der Theorie in Berührung kamen, waren ihrer Verbreitung und durchgreifenden Anwendung nicht förderlich genug, bis um die Mitte der achtziger Jahre in dieser Beziehung ein Umschwung eintrat. Um diese Zeit begannen einige Universitätsprofessoren in Deutschland sich mit stereochemischen Fragen zu befassen, wodurch einerseits nach gewissen Richtungen hin ein Weiterbau der Theorie erfolgte, während daneben zahlreiche Arbeiten zum Theile von Schülern jener Gelehrten die allgemeine Aufmerksamkeit auf die neuen Vorstellungen lenkte.

Neben A. von Baeyer ist hier J. Wislicenus zu nennen, dem später Victor Meyer und in den letzten Jahren E. Fischer folgte. Von da ab wuchs das Interesse an der stereochemischen Forschung derart, dass sie jetzt im Vordergrunde der organisch-chemischen Fragen steht.

In Frankreich betheiligten sich unter Anderen Le Bel und Guye erfolgreich an dem Ausbau der Theorie.

Bei den Stickstoffverbindungen wurden stereochemische Betrachtungen ebenfalls zuerst von van't Hoff angestellt. [1]) Dieselben blieben jedoch gänzlich unbekannt, bis vor kurzem Hantzsch und Werner und dann Le Bel vom neuen dieses Gebiet betraten.

In dieser kurzen Einleitung konnte die Liste aller an stereochemischer Forschung Betheiligten natürlich nicht erschöpft werden. Sie werden jedoch größtentheils im Buche selbst an passender Stelle zu finden sein.

W. M.

---

[1]) Maandblad voor Natuurwetenschappen 1877. Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig, 1878 pag. 80.

I.

Stereochemie des Kohlenstoffs.

Erstes Capitel.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

1. Darlegung der Grundidee.

Unvollständigkeit der atomistischen Auffassung.

Die nun zu entwickelnde Theorie will bis zu einem gewissen Grade, und für die Kohlenstoffverbindungen allein, das Problem der relativen Stellung der Atome in der Molekel lösen.

Sie stellt auf diese Weise die natürliche Entwickelung der Annahme dar, dass die Molekül- und Atomhypothese die Möglichkeit bietet, die innere Natur der Materie durch menschliche Forschungen zu enthüllen. Es ist folglich ein weiterer Schritt in das Reich der Hypothesen, aber nach einer Richtung hin, wo mehrere Versuche bereits von einem solchen Erfolge gekrönt waren, dass die dort gewonnenen Vorstellungen heute eine herrschende Stellung in allen Zweigen der Chemie einnehmen. Dies gilt von der Molekularhypothese und der damit verbundenen Bestimmung der relativen Molekulargewichte bei verschiedenen Körpern nach Avogadro; dies gilt auch von der Atomhypothese Daltons und der Bestimmung der Zahl und der Natur der Atome, welche jede Molekel enthält; dies gilt schliesslich von unseren Ideen über die Art der Bindung der einzelnen Atome in der Molekel,

über die molekulare Structur. Von da ab bis zu dem Problem der relativen Stellung der Atome ist nur ein einziger Schritt.[1])

Offenbar mussten solche Ideen, welche durch ihre selbstverständlich hypothetische Natur Widerstreben erzeugen, eine lang andauernde Opposition erfahren; immerhin kann man sagen, dass die Einwände in Deutschland mit dem Tode von Kolbe verschwunden sind, und dass sie allein in Frankreich in der Person von Berthelot aufrecht erhalten werden.

Wie einer jeden, so bestand auch der Ursprung dieser Hypothese, in der Unmöglichkeit gewisse Thatsachen mit Hilfe der bestehenden Theorien zu erklären. Es handelte sich um einige Isomeriefälle, welche die gebräuchlichen Vorstellungen über die molekulare Structur nicht zu deuten vermochten, und wiewohl einige von ihnen, wie der Fall der Weinsäuren, schon alten Datums waren, wurde hinter den dafür gewählten Bezeichnungen wie „Physikalische Isomerie" die theoretische Bedeutung des Phänomens nicht erkannt.[2])

Erst Wislicenus griff die Sache von einer anderen Seite an, als er einen analogen Fall bei den Milchsäuren entdeckte. Dieser Chemiker sprach unumwunden die Mangelhaftigkeit der bestehenden Vorstellungen in folgenden Worten aus, welche ich hier citire,[3]) da sie mich auf die Beschäftigung mit diesen Problemen brachten:

„Die Thatsachen zwingen dazu die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Structurformel, durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären."

---

[1]) Versuche in der angedeuteten Richtung rühren schon seit längerer Zeit her; als Beispiel sei „L'architecture du Monde" von Gaudin erwähnt, welche 1873 erschien; nur handelte es sich darum, die so eingeführten Vorstellungen dem Experimente zugänglich zu machen.

[2]) Ich konnte seinerzeit bereits 43 Fälle dieser Art aufzählen. Maandblad voor Natuurwetenschappen VI, Nr. 3.

[3]) Wislicenus Ann. Chem. Pharm. CLVI, 3; CLVII, 302, 346.

So war nicht allein die Berechtigung, sondern sogar die Nothwendigkeit von Vorstellungen, in der Art wie sie weiter unten entwickelt werden, von einem Chemiker ersten Ranges erkannt worden.

Einführung der neuen Vorstellung.

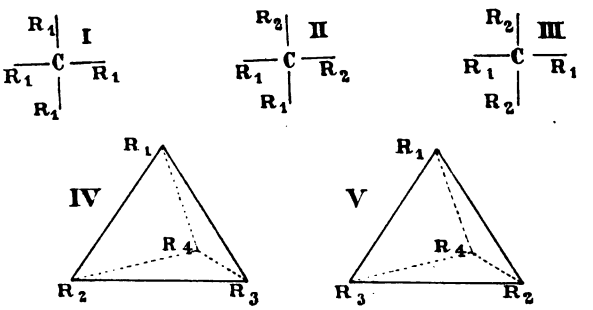
Man kannte also offenbar verschiedene Körper, welche dennoch von, nach den herrschenden Anschauungen, identischen Molekülen gebildet waren: dieselben Atome, in gleicher Zahl in beiden Fällen mit einander in gleicher Weise verbunden.

Der Unterschied musste demnach, entweder auf der relativen Stellung der Atome oder auf einer Verschiedenheit in ihren Bewegungen beruhen. Van't Hoff schlug zunächst den ersten Weg ein und suchte den Ursprung der beobachteten Isomerie in einer Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome; aber auf diesem Wege muss man sogleich dem Einwande ausweichen, dass eine exacte Kenntnis der relativen Stellung der Atome auch den Bewegungen derselben Rechnung zu tragen hat, da jene ebenso wahrscheinlich ist wie die Existenz der Atome selbst. Allein alles führt uns dazu, eine Periodicität in der Atombewegung anzunehmen und hiernach darf in einer vorläufigen Untersuchung die relative Stellung der Atome während einer Phase ihrer Bewegung betrachtet werden, wobei zunächst von der Bewegung selbst abgesehen werden kann.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

Um zur Fundamentalhypothese zu gelangen, handelte es sich jetzt nur darum, die verschiedenen Möglichkeiten von relativer Stellung der 4 Gruppen zu discutiren, welche der Kohlenstoff vermöge seiner Vierwerthigkeit binden kann.

Eine erste Annahme, welche sich die relative Stellung dieser Gruppen (R_1) in einer Ebene denkt, wie es Fig. I an zeigt, führt unvermeidlich zu Folgerungen, die von der Erfahrung nicht bestätigt werden. In diesem Falle könnte jede Verbindung wie z. B. $C(R_1)_2(R_2)_2$, welche also den Kohlenstoff an Gruppen gebunden enthält, von denen nicht drei untereinander gleich sind, in 2 verschiedenen Formen auftreten, wie es Fig. II und III angibt; daher müsste eine Verbindung wie das Methylenchlorid CH_2Cl_2, eine Isomerie aufweisen und diese Isomerie müsste sich wiederfinden, wenn die Verschiedenheit der Gruppen R zugenommen hätte.



Um der theoretischen Möglichkeit einer zu grossen Zahl von Isomerieen zu entgehen, gibt es nur eine mögliche Annahme diejenige, welche sich die mit dem Kohlenstoff verbundenen vier Gruppen an den Ecken eines regulären Tetraëders denkt, in dessen Centrum sich das Kohlenstoffatom selbst befindet.

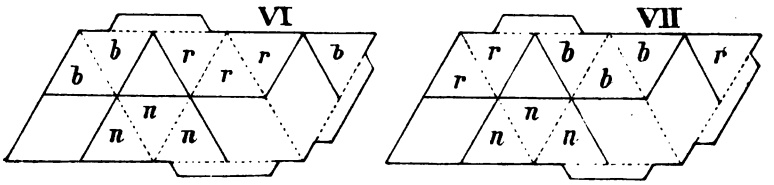
Die einzig mögliche Isomerie tritt nur dann in demjenigen Falle ein, wo die 4 mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen verschieden sind ($CR_1R_2R_3R_4$); nur dann ist die Möglichkeit zweier verschiedener relativer Stellungen vorauszusehen, wie es die beiden Fig. IV und V angeben, welche nicht zur Deckung gebracht werden können. Diese Annahme verlangt daher eine Isomerie bei den Körpern, welche ein solches Kohlenstoffatom enthalten, was mit Hilfe der gewöhnlichen Structurformeln nicht vorausgesehen werden kann.

In Uebereinstimmung damit, wiesen nun gerade die Weinsäure ($CO_2 H\ C H O H\ C H O H\ CO_2 H$) und die Milchsäure ($CH_3\ C H\ O H\ CO_2 H$), welche die unerklärliche Isomerie zeigten, auch ein Kohlenstoffatom auf, welches an 4 verschiedene Gruppen gebunden war. Dasselbe wurde „asymmetrisches Kohlenstoffatom“ genannt, weil in den Gruppen, welche es verbindet, jegliche Symmetrie fehlt (Fig. IV und V), während sofort eine Symmetrieebene vorhanden ist, wenn nur zwei von diesen Gruppen untereinander gleich sind.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom wird künftig in den Formeln cursiv gedruckt erscheinen, wie dies bereits bei den obigen Formeln der Wein- und Milchsäure geschehen ist. Die Grundlage der Theorie besteht daher in der Vorhersehung einer Isomerie bei den Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

Graphische Darstellung.

Um sich von der Verschiedenheit der beiden Gruppirungen, um welche es sich handelt, eine genaue Vorstellung zu machen, kann man zwei Tetraëder von Pappe benutzen, welche nach Fig. VI und VII geschnitten und geleimt sind;



die vier verschiedenen Gruppen, welche an den Ecken der Tetraëder gedacht werden, sind durch Farben bezeichnet (schwarz = s, roth = r, blau = b und weiss). Diese Modelle zeigen gleichzeitig, dass das Fehlen der Symmetrie und die Ungleichartigkeit der Tetraëder mit der Gleichheit der Farben verschwindet und dass sich Symmetrie und Identität einstellen, wenn beispielsweise die schwarze Ecke weiss wird.

Andere Fassung der Grundidee.

Dieselbe kann eine etwas verschiedene Form erhalten, welche nichts an den Folgerungen ändert, welche sie in sich birgt, die sie aber gegen einen Einwand mechanischer Natur sicherstellt.

Im Vorangegangenen wurden die an Kohlenstoff gebundenen Gruppen an den Ecken eines regulären Tetraëders gedacht, dessen Centrum das Kohlenstoffatom selbst einnimmt. Dies setzt einen gleichen Abstand der vier Gruppen voraus, welcher falls diese vier Gruppen verschieden sind, wenig wahrscheinlich ist, weil diese Verschiedenheit auch die der Kräfte nach sich zieht, welche zwischen diesen vier Gruppen und dem Kohlenstoffatom wirken. Man kann einem derartigen Einwande Rechnung tragen ohne irgend eine Annahme über die Natur der Kräfte zu machen, welche die Atome verbinden, wenn nur angenommen wird, dass diese Kräfte gleich oder verschieden sind, je nachdem es die von ihnen verbundenen Systeme sind. Demnach genügt noch ein reguläres Tetraëder, wenn die vier an den Kohlenstoff gebundenen Gruppen identisch sind, also bei $C(R_1)_4$. Ist die Gruppe R_2 verschieden von den drei untereinander gleichen R_1, handelt es sich also um den Fall $C\,R_2\,(R_1)_3$, so wird die Gruppe R_2 entweder entfernter vom Centrum oder ihm näher sein als die anderen, so dass die drei untereinander gleichen Kanten $R_1\,R_2$ eine andere Länge haben werden, als die ebenfalls untereinander gleich langen Kanten $R_1\,R_1$.

Handelt es sich um den Fall $C\,(R_1)_2\,(R_2)_2$, wobei die Gruppen paarweise gleich sind, so muss man unter den Kanten drei Paare von verschiedenen Längen unterscheiden, nämlich $R_1\,R_1$, $R_1\,R_2$, $R_2\,R_2$. So ist in dem Falle $C\,(R_1)_2\,R_2\,R_3$ allein zwischen den beiden Kantenpaaren $R_1\,R_2$, $R_1\,R_3$ Gleichheit vorhanden. Beim asymmetrischen Kohlenstoffatom endlich also im Falle $C\,R_1\,R_2\,R_3\,R_4$, sind die beiden möglichen Gruppirungen durch zwei verschiedene Tetraëder dargestellt; jeg-

liche Gleichheit in den Kanten hat aufgehört und die Symmetrie, welche noch in dem Falle $C(R_1)_2 R_2 R_3$ existirte, ist verschwunden.

Bemerken wir zum Schlusse, dass die beiden Formen, welche die verschiedenen Gruppirungen am Kohlenstoffatom darstellen, einerlei von welcher Fassung man ausgeht, zwei nicht zur Deckung zu bringende Bilder voneinander sind, welche (Fig. 4 und 5) in der Krystallographie enantiomorphe Formen genannt werden.

---

2. Experimentelle Bestätigung der Grundidee.

A. Allgemeiner Charakter der durch das asymmetrische Kohlenstoffatom hervorgerufenen Isomerie.

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms führt also dahin, eine Isomerie bei den Körpern vorauszusehen, welche ein Kohlenstoffatom an vier verschiedene Gruppen gebunden enthalten. In der That findet man diese Isomerie bei den Wein- und Milchsäuren wie oben erwähnt wurde, und bei einer grossen Zahl anderer Fälle, welche im Nachfolgenden aufzuzählen sind. Bevor jedoch in die Einzelheiten eingegangen wird, sei bemerkt, dass die in Frage stehende Isomerie, welche nach unserer Theorie von einer eigenen Ursache, nämlich der relativen Stellung der Atome herrührt, auch ein ganz anderes Bild darbietet, als diejenigen Isomeren, welche einer anderen Ursache, nämlich der molekularen Structur, entspringen.

Erstere Isomerie verräth sich immer in einer analogen und eigenthümlichen Weise durch zwei Eigenschaften, nämlich durch das Rotationsvermögen und durch die krystallinischen Formen der betreffenden Körper.

Rotationsvermögen.

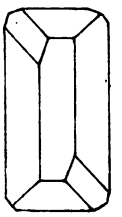
Was das Rotationsvermögen anbelangt, so lenken die beiden Isomeren, welche auf Grund des asymmetrischen Kohlenstoffatoms existiren, das polarisirte Licht im flüssigen oder gelösten Zustande ab, eine Eigenthümlichkeit, welche die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltenden Körper, unter diesen Umständen niemals aufweisen; diese Ablenkung verräth gleichzeitig die Existenz der Isomerie, denn sie tritt bei beiden Körpern nach entgegengesetzter Richtung wiewohl mit gleicher Intensität auf. Bemerken wir, dass eine solche Verschiedenheit des Rotationsvermögens bei Körpern gleicher Zusammensetzung auch in anderen Fällen von einer Enantiomorphie der Form oder der Structur begleitet ist, wie wir hier annehmen. Dies findet z. B. bei Krystallen mit Rotationsvermögen wie beim Quarz statt, wo das entgegengesetzte Zeichen in der Wirkung auf das Licht, die Enantiomorphie der Form begleitet. Gleiches gilt von durchsichtigen nach rechts oder links spiralig gewundenen Körpern, welche eben dadurch ein Drehungsvermögen von verschiedenem Zeichen erhalten. Dasselbe tritt endlich in den activen Glimmercombinationen von Reusch ein, welche durch Uebereinanderschichtung von sehr dünnen Lamellen zweiaxiger Mica unter einen Winkel von 60° erhalten wurden.[1])

Krystallinische Form.

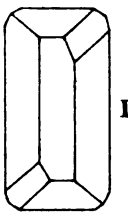
Was die Krystallform anbelangt, so bieten die beiden Isomeren, welche auf Grund des asymmetrischen Kohlenstoffatoms existiren, hemiedrische enantiomorphe Formen dar, wie es die Fig. VIII und IX anzeigen, welche die Krystalle des rechts und links doppeltäpfelsaueren Ammoniaks darstellen; die äussere Form der beiden Modificationen weist also eine

[1]) Wyrouboff. Ann. de chim. et de phys. (6) VIII, 340.

Verschiedenheit auf, ganz analog dejenigen, welche wir als Grund der Atomgruppirung voraussetzen; in beiden Fällen sind es nicht zur Deckung zu bringende Bilder.



VIII



IX

Fügen wir hinzu, dass schon Pasteur die Ansicht betonte, dass das Drehungsvermögen und die eigenthümliche krystallinische Structur der betreffenden Körper von einer asymmetrischen Gruppirung in der Molekel herrühren muss; er spricht sich diesbezüglich folgendermassen aus: [1])

„Sind die Atome der Weinsäure nach den Windungen einer rechtsdrehenden Schraube angeordnet oder befinden sie sich an den Ecken eines irregulären Tetraëders oder bieten sie eine sonstige bestimmte asymmetrische Gruppirung dar? Wir müssen auf diese Frage die Antwort schuldig bleiben. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass dort die Atome eine dissymmetrische Anordnung nach Art der keiner Deckung fähigen Spiegelbilder besitzen. Ebenso sicher ist es, dass die Atome der linken Säure genau die entgegengesetzte dissymmetrische Anordnung haben".

Endlich kann man auch auf mathematischem Wege, aus der Asymmetrie der kleinsten Theilchen die Nothwendigkeit des Drehungsvermögens, sowie den Mangel jeglicher Symmetrie im krystallinischen Gebäude ableiten, welcher die enantiomorphen Formen kennzeichnet. [2])

---

[1]) Leçons de Chimie 1860, 25.

[2]) E. Sarrau. Journal de Mathématiques pures et appliquées (2) XII. 1867. Soret Arch. Sc. phys. nat. Genève 24.592, 1890.

B. Beweise für das Zusammentreffen einer gewissen Isomerie mit der Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Seit den Untersuchungen Pasteur's über die activen Körper, steht es zweifellos fest, dass die Existenz einer Verbindung, welche im flüssigen oder gelösten Zustande das polarisirte Licht ablenkt, nothwendigerweise die einer zweiten mit sich bringt, welche sich von ersterer durch das Zeichen des Drehungsvermögens, sowie durch die krystallinische enantiomorphe Form unterscheidet. Während Pasteur die Coëxistenz solcher zweier Verbindungen bei den Weinsäuren und ihren Derivaten kennen gelehrt hat, gibt es seitdem eine ganze Reihe analoger Beobachtungen, welche sich jener angereiht haben. Ein gleiches Verhalten ist angegeben worden bei der *Kampersäure*, beim *Kampher*, *Borneol*, *Terpentinöl*, *Kampholurethan*, *Amylalkohol*, *Äpfelsäure*, *Asparagin* und seinen Derivaten, *Mandelsäure*, *Tyrosin*, *Glutaminsäure*, *Glucose*, *Mannit* u. s. w. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir auf die Arbeiten von Chautard über die bei den *Kampfersäuren*,[1]) auf die von Haller über die Derivate der beiden *Kampferarten*,[2]) auf die von Piutti über die Derivate der beiden *Asparagine*,[3]) auf die von Wallach über die *Terpene*[4]) und auf die von Kiliani und Fischer über die *Zuckerarten*.[5]) Seitdem genügt die Existenz irgend einer Verbindung, welche im flüssigen oder gelösten Zustande Drehungsvermögen besitzt zum Nachweise dieser speciellen Isomerie, auch wenn die isomere Verbindung noch nicht dargestellt worden wäre; mithin handelt es sich darum zu zeigen, dass die Anwesenheit des asymmetrischen Kohlen-

[1]) Jahresberichte 1863, 556; man sehe auch Jungfleisch Bull. soc. chim. XIX 290, 530.

[2]) Bull. soc. chim. XLI, 327. Compt. rend. CIV, 66.

[3]) Compt. rend. CIII, 134.

[4]) Ann. Chem. Pharm. Von CCXXV an. Zusammenfassung Berl. Ber. XXIV, 1525.

[5]) Berl. Ber. Von XVII an.

stoffatoms unter den beschriebenen Umständen optische Activität mit sich bringt. In dieser Beweisführung, werden wir succesive von den beiden möglichen Gesichtspunkten ausgehen, indem wir nacheinander einer Prüfung unterwerfen:

a) Die atomistische Structur der Körper mit Drehungsvermögen, b) Die Eigenschaften der Körper, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.

---

a) Die atomistische Structur der Körper mit Drehungsvermögen im flüssigen oder gelösten Zustande.

Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in jedem activen Körper.

Das Vorangegangene führt zu einer nothwendigen Bedingung der atomistischen Structur der Körper mit Drehungsvermögen: Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Frühere Beweise.

Seit ihrer Entstehung hat die Theorie in dieser Hinsicht eine ausgiebige Bestätigung erhalten. Hier folgt zunächst die ursprüngliche Liste der Körper mit Drehungsvermögen, deren Atomstructur damals bekannt war:

Aethylidenmilchsäure: $CH_3\ C\,H\,(OH)\,CO_2\,H$
Asparaginsäure: $CO_2\,H\,C\,H\,(NH_2)\,CH_2\,CO_2\,H$
Asparagin: $CO_2\,H\,C\,H\,(NH_2)\,CH_2\,CO\,NH_2$
Aepfelsäure: $CO_2\,H\,C\,H\,(OH)\,CH_2\,CO_2\,H$
Malamid: $CO\,NH_2\,C\,H\,(OH)\,CH_2\,CO\,NH_2$
Activer Amylalkohol: $C_2\,H_5\,(CH_3)\,C\,H\,CH_2\,OH$
Active Valeriansäure: $C_2\,H_5\,(CH_3)\,C\,H\,CO_2\,H$
Amylamin, Chloramyl u. s. w.
Aethylamyl: $C_2\,H_5\,(CH_3)\,C\,H\,C_3\,H_7$
Active Capronsäure: $C_2\,H_5\,(CH_3)\,C\,H\,CH_2\,CO_2\,H$
Glucosen: $CH_2\,OH\,(C\,H\,OH)_4\,COH$
Mannit und Dulcit: $CH_2\,OH\,(C\,H\,OH)_4\,CH_2\,OH$
Saccharinsäuren: $CO_2\,H\,(C\,H\,OH)_4\,CO_2\,H$.

Die Kohlenhydrate, der Rohrzucker, der Milchzucker, die Kartoffelstärke und *Dextrin* enthalten als zusammengesetzte Aether der vorangegangenen Verbindungen die in diesen existirenden asymmetrischen Kohlenstoffatome. Dasselbe gilt von den *Glucosiden.*

Der *Kampher* nach Kékulé, *Borneol*, *Terpentinöl.*

Die *Kamphersäure:* $CO_2 H C H (C_3 H_3) (C_5 H_7 O_2)$ und einige andere Derivate des Kamphers, in denen die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms erhalten geblieben ist.

Neue Beweise.

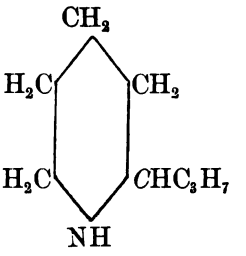
Wir wollen zunächst diejenigen Verbindungen anführen, deren optische Activität damals wohlbekannt, deren atomistische Constitution aber zweifelhaft und seit der Zeit klargelegt worden ist. Hierhin gehört:

Die *Oxyglutarsäure:* $CO_2 H C_2 H_4 C H OH CO_2 H$

Glutaminsäure: $CO_2 H C_2 H_4 C H NH_2 CO_2 H$

Chinasäure: $C_6 H_7 (OH)_4 CO_2 H$.

Hieran reiht sich noch das *Coniin*, das erste und bisher das einzige Alcaloïd, dessen Constitution sowohl durch Analyse als durch Synthese Dank den Untersuchungen von Hofmann[1]) und Ladenburg[2]) festgestellt worden ist. In der That verräth sich die optische Activität des betreffenden Körpers durch die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in seiner Constitutionsformel:



[1]) Berl. Ber. XVIII, 5.

[2]) Berl. Ber. XIX, 2578.

Erwähnung verdienen ferner die Verbindungen, deren Constitution die optische Activität voraussehen liess und bei denen jedoch diese Eigenthümlichkeit noch nicht beobachtet worden war.

So erhielt Le Bel:

Den *secundären activen Amylalkohol:*[1]) $C_3H_7CHOHCH_3$, indem er von dem inactiven Körper (Mischung) derselben Zusammensetzung ausging.

Das *secundäre active Amyljodid:*[1]) $C_3H_7CHJCH_3$, dargestellt mit Hilfe der vorangegangenen Verbindung.

Den activen *Propylenglycol:*[2]) $CH_3CHOHCH_2OH$, dargestellt aus der inactiven Mischung beider Isomeren.

Das active *Propylenoxyd:*[2]) $CH_3CH(O)CH_2$, dargestellt mit Hilfe der vorangegangenen Verbindung.

Fügen wir hinzu, dass dieser Körper, sowie das active *Lactid*, von Wislicenus wahrscheinlich $CH_3CH(O)CO$ den bisher einfachsten Fall optischer Activität darstellt.

Lewkowitsch[3]) erhielt:

Die inactive *Glycerinsäure:* $CH_2OHCHOHCO_2H$, ausgehend von den beiden inactiven Körpern (Gemenge von derselben Zusammensetzung). Derselbe Chemiker[4]) entdeckte die Activität der *Mandelsäure* $C_6H_5CHOHCO_2H$, erhalten durch Einwirkenlassen von Salzsäure auf Amygdalin.

Mauthner nahm auf Grund der Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der Constitutionsformel das Studium folgender Körper wieder auf, deren optische Activität er feststellte:

Cystin[5]) $CH_3CSHNH_2CO_2H$.

Tyrosin[5]) $C_6H_4OHCH_2CHNH_2CO_2H$.

Leucin[6]) $C_4H_9CHNH_2CO_2H$.

[1]) Bull. soc. chim. (2) XXXIII, 106.
[2]) Bull. soc. chim. (2) XXXIV, 129.
[3]) Berl. Ber. XVI, 2720.
[4]) Berl. Ber. XVI, 1565.
[5]) Sitz. Ber. Akad. Wien. (2) LXXXV, 882.
[6]) Zeitsch. für physiol. Chemie. VII. 222.

Die optische Activität dieser drei im Organismus entstehenden Körper war auf Grund der entwickelten Theorie ungemein wahrscheinlich; um so mehr, als bereits *Erlenmeyer* und *Hell*,[1]) obwohl sie die Inactivität des Leucins aussprachen, in der davon abgeleiteten Valeriansäure das Drehungsvermögen beobachten konnten. Die betreffenden Körper galten bis zu den Untersuchungen von Mauthner für inactiv, weil man sich sehr schwacher Lösungen bedient hatte. Fügen wir hinzu, dass bald nach der citirten Untersuchung, auch Külz[2]) die Activität des Cystins beobachtete, während Schulze, Barbieri und Bosshard[3]) ihrerseits die Activität des Leucins und Tyrosins bestätigten. Külz[4]) beobachtete die optische Activität der *Oxybuttersäure:* $CH_3\ CHOH\ CH_2\ CO_2H$, von Minkowsky[5]) im Harne der Diabetiker gefunden, welcher in der That die Beobachtung von Külz bestätigte.[6])

Beendigen wir diese Liste mit Aufzählung der neu entdeckten Körper, bei welchen Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der Constitutionsformel mit dem Drehungsvermögen zusammentrifft.

Es handelt sich zunächst, um das

Phenylcystin: $CH_3\ CS(C_6H_5)\ NH_2\ CO_2\ H$

und das *bromirte Phenylcystin:* $CH_3\ CS(C_6H_4Br)\ NH_2\ CO_2\ H$. Diese Verbindungen, von Preusse und Baumann als Zersetzungsproducte einer nach Einführung von Phenylbromür in den Organismus im Harne enthaltenen Säure waren optisch noch nicht untersucht worden, als Külz[7]) nach Entdeckung des Drehvermögens beim Cystin dazu die Anregung gab;

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLX, 285.
[2]) Berl. Ber. XV, 1401.
[3]) Zeitschr. für physiol. Chem. IX, 103.
[4]) Berl. Ber. XVII, Ref. 534.
[5]) Berl. Ber. XVII, Ref. 334.
[6]) Berl. Ber. XVII, Ref. 535.
[7]) Berl. Ber. XV, 1401

hierauf wurde wirklich diese Eigenthümlichkeit von den erwähnten Physiologen gefunden. [1])

Ferner die Untersuchungen von Ladenburg; [2]) derselbe erhielt

das active *α-Pipecolin*
das active *α-Aethyl-piperidin.*

Diese Verbindungen wurden erhalten, indem man von den inactiven Körpern (Mischung) ausging; ihre Zusammensetzung entspricht der des Coniins, welche oben angegeben und bei der nur die Propylgruppe durch Methyl, resp. Aethyl zu ersetzen ist.

Fügen wir noch hinzu:

Die *Trioxybuttersäure* [3]) $CH_2OH(CHOH)_2\ CO_2\ H$

Arabinose, Xylose und *Ribose* $CH_2OH(CHOH)_3\ COH$

Tetroxyvaleriansäure, welche aus ersterer durch Oxydation entsteht, [4]) sowie *Arabit* $CH_2OH(CHOH)_3\ CH_2OH$, das Reductionsproduct.

Arabinosecarbonsäure und Isomeren $C_6\ H_{12}\ O_7$.

Galactosecarbonsäure und Isomeren $C_7\ H_{14}\ O_8$ [5]).

Saccharin, Lacton der Säure $CH_2OH(CHOH)_2\ COH(CO_2H)\ CH_3$. [6])

Hexylalkohol aus der römischen Kamille [7]) $C_2H_5(CH_3)\ CHCH_2\ CH_2\ OH$, die durch Oxydation rechte Hexylsäure gibt, welche der vermittelst Amyljodid erhaltenen linken entspricht. [8])

Phenylamidopropionsäure [9]) $C_6H_4\ C_2O_2\ NCHC_4H_9\ CO_2H$ und *Leucinphtaloylsäure* [10]) $C_6\ H_4\ (CO_2H)CONHCH\ C_4\ H_9CO_2H$.

---

[1]) Berl. Ber. XV, 1731.
[2]) Berl. Ber. XIX, 2584, 2975.
[3]) Börnstein u. Herzfeld: Berl. Ber. XVIII, 3353.
[4]) Kiliani: Berl. Ber. XIX, 3031; XX, 339.
[5]) Maquenne: Compt. rend. CVI, 286.
[6]) Hermann u. Tollens: Berl. Ber. XVIII, 1333, 2608.
[7]) Van Romburgh, Rec. trav. chim. Pays-Bas. VI, 150.
[8]) Wurtz. Ann. de chim. et de phys. (3) LI, 358.
[9]) Schulze u. Nägeli: Zeitschr. f. physiol. Chemie XI, 201.
[10]) Reese: Ann. Chem. Pharm. CCXLII, 9; Berl. Ber. XXI, 277.

Erwähnen wir ferner noch einer Zusammenstellung von Guye,[1]) der 105 Verbindungen von sieben Typen herrührend auf ihr Drehvermögen prüfte. Alle enthielten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und waren optisch activ. Es sind dies:

43 primäre Amylderivate,
3 secundäre Amylderivate,
26 Metalltartrate,
15 organische Tartratderivate,
7 Aepfel- und Bernsteinsäurederivate, sowie organische Malate,
3 Leucinderivate,
4 Phenylmercapturderivate,
2 milchsaure und 2 glycerinsaure Salze.

Einige andere active Verbindungen von unsicherer Constitution sind nicht angeführt worden.

Widerlegung entgegengesetzter Ansichten.

Von Zeit zu Zeit wurden der Theorie widersprechende Beobachtungen mitgetheilt, aber immer konnte durch spätere Versuche deren Ungenauigkeit nachgewiesen werden. Es handelt sich um folgende Verbindungen:

Der *Propylalkohol*: $CH_3\ CH_2\ CH_2\ OH$, welcher von Chancell[2]) als optisch activ angeführt worden ist.

Styrol vom Storax $C_6\ H_5\ CH\ CH_2$ nach Berthelot[3]) optisch activ.

Das *Trimethylaethylstibinjodid:* $(CH_3)_3C_2H_5SbI$ optisch activ nach Friedländer.[4])

Das β-*Picolin:* $NC_5\ H_4\ CH_3$, von Hesekiel als optisch activ angegeben.[5])

---

[1]) Thèses Paris 1891; Ann. de chim. et de phys. (6) 25, 145.
[2]) Compt. rend. LXVIII, 659 726.
[3]) Compt. rend. LXIII, 518.
[4]) Journ. für prakt. Chemie LXX, 449.
[5]) Berl. Ber. XVIII, 3091.

Was den Propylalkohol anbelangt, so rührte seine optische Activität nach Henninger[1]) von der Anwesenheit von Amylalkohol her.

Beim Styrol konnte ich nachweisen,[2]) dass sein Drehvermögen der Anwesenheit eines activen Körpers von verschiedener Zusammensetzung zuzuschreiben war. Dieser Körper konnte durch wiederholte Destillation des gewöhnlichen Styrols isolirt werden. Jedesmal blieb eine gewisse Quantität von Metastyrol, welches durch die höhere Temperatur entsteht, in der Retorte, und die Vorlage enthielt eine Flüssigkeit mit grösserem Drehungsvermögen, dessen Höhe die Activität des ursprünglichen Styrols erklärt. Das Styrol mit dem Drehungsvermögen — 5°54 gab durch zwei Destillationen Flüssigkeiten, welche resp. — 8°34 und — 12°58 ablenkten. Dadurch war nachgewiesen, dass das gewöhnliche Styrol ein Gemenge war, was Krakau,[3]) von Miller[4]) und Weger[5]) bestätigten, indem die von ihnen erhaltenen Styrole die grössten Verschiedenheiten im spec. Gewicht und Drehungsvermögen aufwiesen. Letztere variirten z. B. von — 6°8 bis — 38°03.

Aus alledem geht hervor, dass die Beobachtung von Berthelot keinen ernstlichen Einwand mehr gegen die Theorie darbietet. Was das Trimethylaethylstibin anbelangt, so hat Le Bel[6]) nachgewiesen, dass seine Activität einer Verunreinigung zuzuschreiben war, welche aller Wahrscheinlichkeit nach von dem zu seiner Bereitung angewandten Aethylalkohol herrührte. Wird es mit Aethylalkohol dargestellt, welcher zuvor in Form von Natriumalkoholat erhitzt worden war, um die noch etwa darin befindlichen Spuren von Amylalkohol inactiv zu machen, so tritt das Drehungsvermögen nicht auf.

---

[1]) Privatmittheilung.

[2]) Maandblad voor Natuurwetenschappen VI, 72. Berl. Ber. IX. 5.

[3]) Berl. Ber. XI, 1259.

[4]) Berl. Ber. XI, 1450.

[5]) Ann. Chem. Pharm. CCXXI, 68.

[6]) Bull. soc. chim. XXVII, 444.

— Die optische Activität des β-Picolin's, welches mit Hilfe des Acetamids und des Phosphorpentoxyds erhalten worden war, beruht auf einer falschen Beobachtung wie Landolt[1]) nachweisen konnte.

Zu den vorangegangenen kommt noch das Papaverin, welches nach Hesse[2]) activ sein soll.

Allein Goldschmiedt[3]) bestimmte die Formel desselben und fand, dass sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte; als er darauf sein optisches Verhalten studirte, fand er es inactiv und schrieb Hesse's Beobachtung einer Verunreinigung zu.

Ob die von Will[4]) dargestellte linksdrehende Oxybrenztraubensäure thatsächlich activ ist und die ihr beigelegte Constitution $CO_2H.CO.CH_2OH$ besitzt, ist wohl sehr fraglich. Ebenso ist Zweifel bereehtigt in Bezug auf Perkins Angabe dass Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure activ auftreten können.[5])

Die optische Activität verschwindet mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom.

Eine dritte Reihe von Beobachtungen spricht in ganz besonderem Maasse zwingend für die Theorie. Schon in der ersten Darstellung wurde die Aufmerksamkeit auf einige damals bekannte Fälle gelenkt, bei denen die Activität eines Körpers in seinen Derivaten verschwindet, sowie das asymmetrische Kohlenstoffatom sich nicht mehr in demselben vorfindet. — Diesbezüglich konnten damals folgende Beobachtungen citirt werden:

Die *Malonsäure,* die inactiven *Fumar-* und *Maleinsäuren,* Abkömmlinge der activen Äpfelsäure; die inactive *Tartron-*

[1]) Berl. Ber. XIX, 157.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXXVI, 198.
[3]) Sitz. Ber. Acad. Wien Jan. 1888.
[4]) Berl. Ber. XXIV, 400.
[5]) Journ. Chem. Soc. 1888, 695.

säure, Derivat der activen Weinsäure, das inactive *Cymol*, Derivat des activen Kamphers. Seither ist eine grössere Zahl analoger Beobachtungen neu hinzugekommen. Heben wir zunächst zwei Gruppen von Verbindungen hervor und zwar die *Amylreihe* und die Derivate der *Bernsteinsäure*, bei welchen die Untersuchungen nach allen Richtungen hin durchgeführt worden sind.

In der *Amylreihe*, Derivate des activen Alkohols, $H_3C(H_5C_2)CHCH_2OH$, erhält sich die Activität in den Aethern und Amylsulfaten, im Chlorür, Bromür und Jodür, im Amylamin und in seinen Salzen, im Aldehyd und in der Valeriansäure, im Amylcyanür und Capronsäure; im Aethylamyl und Diamyl, kurz, in 43 neulich von Guye[1]) untersuchten Verbindungen. Ohne Hilfe der Theorie, wäre man geneigt zu behaupten, dass sich die Activität in sämmtlichen Derivaten wieder findet; gestützt auf dieselbe, untersuchten dagegen Le Bel[2]) und nach ihm Just[3]) jene nächsten Derivate bei denen das asymmetrische Kohlenstoffatom nicht mehr auftritt und zwar der erstere das Methylamyl $(H_5C_2)_2CHCH_3$ und das Amylen $H_3C(H_5C_2)CCH_2$, der Andere das Amylhydrür $(H_3C)_2CHC_2H_5$. In der That war bei keinem dieser drei Körper Drehungsvermögen vorhanden.

In den Derivaten der *Bernsteinsäure* tritt die nämliche Eigenthümlichkeit auf. Ausgehend von der activen Weinsäure, sieht man, dass das Drehungsvermögen sich erhält, in den Salzen und in den Aethern, in der Tartraminsäure und im Tartramid, kurz, in 41 neulich ebenfalls von Guye untersuchten Derivaten, in der Aepfelsäure, ihren Salzen, Aethern und in ihrem Amid, dass aber die Activität verschwindet in der Bernsteinsäure $CO_2HCH_2CH_2CO_2H$, welche durch Reduction der Aepfelsäure erhalten wird,[4]) und in der Chlor-

[1]) Thèses Paris 1891.
[2]) Bull. soc. chim. (2) XXV, 565.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CCXX, 146.
[4]) Bremer und Van't Hoff, Berl. Ber. IX, 215.

maleinsäure CO_2 HCCl CH CO_2H [1]) erhalten durch Behandlung der Weinsäure mit dem Phosphorpentachlorid; auch in diesen Verbindungen ist das asymmetrische Kohlenstoffatom verschwunden. Geht man vom activen *Asparagin* aus, so erhält sich bekanntlich das Drehungsvermögen in der Asparaginsäure und in ihren Salzen, in der Aepfelsäure, ihren Salzen und Aethern, in der Uramido- und Urimidobernsteinsäure [2]) aber die Activität verschwindet in der Bernsteinsäure, welche man ebenfalls vom Asparagin aus erhalten kann. [3])

Es sind ferner einige Fälle zu citiren, welche denselben Satz bestätigen:

Die Oxalsäure, welche man erhält, wenn man vom activen Zucker [4]) oder von der activen Weinsäure [4]) ausgeht, besitzt kein Drehungsvermögen, das gleiche gilt vom Furfurol, wenn man von der activen Arabinose oder Xylose ausgeht. [4])

Das active Phenylcystin liefert durch Behandlung mit Baryt wieder das inactive Phenylmercaptan. [5])

Die active Oxybuttersäure von Minkowsky und Külz, liefert immer eine inactive Crotonsäure. [6])

Unter den Beobachtungen dieser Art scheinen nur diejenigen eine ganz besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, bei welchen Verbindungen ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom durch Gährung, also durch die Wirkung belebter Organismen erhalten werden, weil nämlich diese Wirkung, wie wir weiterhin sehen werden, ganz besonders zur Herstellung activer Verbindungen geeignet ist. Wenn daher unter diesen Umständen ein inactiver Köper entsteht, so muss man an-

---

[1]) Van't Hoff, Berl. Ber. X, 620.

[2]) Piutti, Compt. rend. CIII. 134.

[3]) Van't Hoff, Berl. Ber. X, 620. —

[4]) Van't Hoff, Berl. Ber. X, 1620.

[5]) Baumann und Preusse L. c.

[6]) Deichmüller, Szymansky und Tollens. Ann. Chem. Pharm. CCXXVIII, 95.

nehmen, dass diese Inactivität aus der Unverträglichkeit seiner Constitution mit dem Drehungsvermögen herrührt. Unter diesem Gesichtspunkte ist schon früher auf den inactiven Aethyl-, Propyl- und Butylalkohol, welche durch Gährung der activen Glucose entstehen, hingewiesen worden; seither konnte ich die folgenden Beobachtungen hinzufügen:

Die Bernsteinsäure,[1]) welche durch die Gährung des activen Asparagins erhalten wird, ist inactiv. Ich constatirte, dass dasselbe von derjenigen gilt, welche durch die Gährung des äpfelsaueren Calciums,[2]) des weinsauren Calciums[2]) und der Stärke[3]) entsteht.

Herr Beyerinck, dem ich die oben citirten von Fitz erhaltenen Körper verdanke, hat mir auch eine Probe von Aethylacetat zu Verfügung gestellt, welche er durch eine eigene Gährung der Maltose erhalten hatte. An derselben konnte van Deventer die Nichtactivität darthun.

---

b) Eigenschaften der Körper, welche das asymmetrische Kohlenstoffatom enthalten.

Die Inactivität rührt von einem Gemenge her.

Wenn eine Verbindung mit asymmetrischen Kohlenstoffatom im pflanzlichen oder im thierischen Organismus entsteht, so findet man bei denselben fast ausnahmslos die optische Activität vor. Ganz anders, wenn eine solche Verbindung künstlich dargestellt worden ist. Regelmässig ist sie dann optisch inactiv. Es handelt sich nun darum, den Einwand zu entkräften, der daraus den dargelegten Principien erwachsen könnte.

---

[1]) Van't Hoff, Berl. Ber. X, 1620.
[2]) Berl. Ber. XII, 474.
[3]) Berl. Ber. XI, 42.

Beschränken wir uns zu diesem Zwecke zunächst auf die Verbindungen, welche nur ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, während wir solche mit mehreren in den nächsten Capiteln behandeln werden. Gleich zu Beginn hatten wir, Le Bel und ich, vermuthet, dass in diesem Falle die Inactivität von der gleichzeitigen Anwesenheit einer gleichen Menge beider Isomeren von entgegengesetztem Drehungsvermögen herrührte.

Theoretische Beweisführung.

Die Entstehung eines inactiven Gemenges mit Hilfe der Reactionen im Laboratorium ist nicht allein möglich, sondern sogar wahrscheinlich, wie es Le Bel, ausgehend von einem allgemeinen Princip der Wahrscheinlichkeitsrechnung nachgewiesen hat.[1])

„Kann ein Ereignis sich auf zweierlei Weise vollziehen, und liegt keinerlei Grund vor, dass die erste Art vor der zweiten den Vorzug verdient, so wird, wenn das Ereignis m mal nach der ersten und m' mal nach der zweiten Art stattgefunden hat, das Verhältnis $\frac{m}{m'}$ sich der Einheit nähern, wenn $m + m'$ über alle Grenzen wächst. Wenn nun aus einem symmetrischen[2]) Körper ein unsymmetrischer[3]) durch Substitution entstanden ist, so ist die Asymmetrie durch die stattgehabte Substitution eingeführt.

Betrachten wir dieselbe näher. Das Radical oder das Atom, dessen Substitution die Dissymmetrie bewirkt hat, besass früher eine Homologe, welche mit ihm symmetrisch war im Bezug auf einen Punkt oder auf eine Ebene der Symmetrie. Da diese Radicale sich in ganz ähnlichen dynamischen

[1]) Bull. soc. chim. XXII, 246.

[2]) Körper ohne asymmetrischen Kohlenstoffatom.

[3]) Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatom.

und geometrischen Bedingungen vorfinden, so muss, falls m und m' angeben, wie oft jedes von ihnen substituirt worden ist, $\frac{m}{m'}$ sich der Einheit nähern, wenn die Zahl dieser Substitutionen über jede messbare Grenze hinauswächst. Wenn daher die Substitution eines dieser homologen Radicale den rechtsdrehenden Körper erzeugt, so wird das andere den linksdrehenden Körper bilden, und beide werden demnach in gleichen Mengen anwesend sein.

Gleiches gilt von den durch blosse Addition entstehenden asymmetrischen Körpern. In der That, der Körper, der zu einer symmetrischen Molekel hinzutretend, deren Symmetrie zerstört, könnte auch einen identischen Platz auf der anderen Seite des Punktes oder der Ebene der Symmetrie einnehmen. Die vorstehende Ueberlegung gilt daher auch für diesen Fall."

Fügen wir hinzu, dass schon seit Langem ein solcher Fall sich der Beobachtung dargeboten hatte; in der That wurde bei der Synthese der Weinsäure beim Ausgehen der inactiven Verbindungen, wie Bernsteinsäure, die Traubensäure erhalten. Letztere ist aber nichts anderes als eine Verbindung der beiden Rechts- und Links-Weinsäuren in gleichen Quantitäten.

Experimenteller Beweis. Spaltung.

Seitdem man auf Grund der obigen Theorie Verbindungen mit analogen Verhältnissen vorhersagen konnte, seitdem mit einem Worte die Behauptung aufgestellt worden ist, dass jeder inactive Körper mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in zwei active Isomere von gleicher Quantität spaltbar sein müsse, wie es z. B. die Traubensäure ist, hat die Erfahrung diese Vorhersage vollauf bestätigt; in der That ist keine einzige inactive Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorhanden, die sich nicht hätte spalten lassen.

Folgendes ist die Liste der gespaltenen Verbindungen:

Name	Formel	Gespalten von
Propylenglycol	$CH_3\ CHOH\ CH_2OH$	Le Bel[1])
Secund. Amylalkohol	$C_3H_7\ CHOH\ CH_3$	„ [2])
Prim. Amylalkohol	$C_2H_5\ CH_3\ CH\ CH_2OH$	„ [3])
Aepfelsäure	$CO_2H\ CH\ CHOH\ CO_2H$	Bremer[4])
αPipecolin	$CH_3\ CH(NC_4H_9)$	Ladenburg[5])
αAethylpiperidin	$C_2H_5\ CH(NC_4H_9)$	„ [5])
αPropylpiperidin (oder inactives *Coniin*)	$C_3H_7\ CH(NC_4H_9)$	„ [6])
Mandelsäure	$C_6H_5\ CHOH\ CO_2H$	Lewkowitsch[7])
Glycerinsäure	$CH_2OH\ CHOH\ CO_2H$	„ [8])
Milchsäure	$CH_3\ CHOH\ CO_2H$	„
Leucin	$C_6H_4\ OHCH_2\ CHNH_2\ CO_2H$	Schulze u. Bosshard[9])
Glutaminsäure	$CO_2H\ CH_2\ CH_2\ CHNH_2\ CO_2H$	„
Asparaginsäure	$CO_2H\ CH\ NH_2\ CH_2\ CO_2H$	Engel[10])
Asparagin	$CO_2H\ CH\ NH_2\ CH_2\ CO\ NH_2$	Körner u. Menozzi[11])
Hydro-anaphtylamin	$C_9H_{10}\ CHNH_2$	Bamberger[12])
Phenylbrommilchsäure	$C_6H_5\ CHOH\ CHBr\ CO_2H$	Erlenmeyer[13])

---

[1]) Bull. soc. chim. XXXIV, 129; Compt. rend. XCII, 533.
[2]) „ „ „ XXXIII, 106; „ „ LXXXIX, 312.
[3]) „ „ „ XXXI, 104; „ „ LXXXVII, 213.
[4]) Berl. Ber. XIII, 351. Vergl. pag.
[5]) Berl. Ber. XIX. 2584, 2975.
[6]) „ „ XIX, 2578.
[7]) „ „ XV, 1505; XVI, 1965; XVII, 2721.
[8]) Berl. Ber. XVI, 2720.
[9]) „ „ XVIII, 388; Zeitschr. f. physiol. Chemie X, 134.
[10]) Compt. rend. CVI, 1734.
[11]) Berl. Ber. XXI, Ref. 87.
[12]) „ „ XXIII, 291.
[13]) „ „ XXIV, 2830.

Erwähnen wir der Vollständigkeit halber noch die Versuche von Wallach[1]) in der Terpenreihe. Derselbe wies beim *Dipenten*, dessen *Tetrabromid* und *Nitroderivaten* Spaltungsmöglichkeit nach, indem er diese Verbindungen durch Zusammenbringen der activen Isomeren erhielt.

Unmöglichkeit der Spaltung bei Abwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Wenn also in so vielen Fällen das Experiment die von der Theorie vorhergesehene Spaltbarkeit bewerkstelligen konnte, so ist es nicht überflüssig die Fälle zu erwähnen, bei denen solche Versuche wegen der Abwesenheit des asymmetrischen Atoms fruchtlos geblieben sind.

Es handelt sich um die mit Hilfe belebter Organismen erzeugten inactiven Verbindungen (pag. 24) wie die *Bernsteinsäure*, erhalten durch Gährung des Asparagins und der Stärke, des weinsauren und des äpfelsauren Kalks. Diese Säure ist inactiv erhalten worden, trotzdem sie durch eine Spaltungswirkung hervorgerufen wurde.

Fügen wir hinzu, dass die Spaltungsversuche von Anschütz und Hinze bei der *Oxalsäure*[2]) und *Fumarsäure*[3]) fruchtlos blieben, ebenso wie Le Bel vergebens die Spaltung des *Orthotoluidins*,[4]) Maquenne die des *Inosits*,[5]) Lewkowitsch[6]) die β-*Metahomosalicylsäure* $C_6 H_3 (CH_3) CO_2 H OH$, β-*Orthohomosalicylsäure* $C_6 H_3 (OH) (CH_3) (CO_2 H)$ und *Metahomotoluylsäure* $C_6 H_3 (OCH_3) (CH_3) (CO_2 H)$ versuchten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCXLVI, 225.
[2]) Berl. Ber. XVIII, 1394.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CCXXXIX, 164.
[4]) Bull. soc. chim. XXXVIII, 98.
[5]) Compt. rend. CIV, 225.
[6]) Jour. Chem. Soc. 1888, 781.

Inactiver nichtspaltbarer Typus.

Als die Arbeiten von Le Bel und von mir der Société chimique in Paris vorgelegt wurden, bemerkte Berthelot[1]) dazu, dass unsere Ansichten dem „nicht-spaltbaren inactiven Typus" keine Rechnung trügen. Pasteur war es, welcher diese Modification bei der Weinsäure kennen lehrte, wo man in der That neben den activen Säuren und ihrer Verbindung als Repräsentanten des vierten Typus eine nicht spaltbare inactive Weinsäure kennt. In diesem speciellen Falle, bei der Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome, sieht in der That unsere Theorie die Existenz einer nicht spaltbaren inactiven Verbindung voraus.

Seither haben einige Chemiker die Existenz dieser nicht spaltbaren inactiven Modification ganz allgemein angenommen. Dieser Typus ist, falls die Constitutionsformel nur ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, mit Hilfe der dargelegten Theorie in der That nicht zu erklären. In dieser Hinsicht war der Einwand von Berthelot vollkommen berechtigt. Allein es handelte sich darum, einen Repräsentanten eines inactiven Typus bei solchen Körpern ausfindig zu machen, welche nur ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und Berthelot citirte zu diesem Behufe die inactive *Aepfelsäure*, in der That die einzige Verbindung, welche einen ernstlichen Einwand gegen unsere Theorie darstellte. Die betreffende Aepfelsäure hatte Pasteur ausgehend von der inactiven Asparaginsäure von Dessaignes erhalten. Diese Aepfelsäure war inactiv und Pasteur führt sie als nicht spaltbar an.[2]) Aber auf mich machte die Lectüre der erwähnten Arbeit nicht den Eindruck, als ob jener Gelehrte diese Behauptung besonders verfechten wolle.

---

[1]) Bull. soc. chim. XXIII, 339.

[2]) Ann. de chim. et de phys. (3) XXXIV, 46.

Immerhin war seither die Existenz der nicht spaltbaren inactiven Aepfelsäure neben der durch Compensation enstehenden inactiven Verbindung allgemein angenommen worden. [1])

Durch die neueren Untersuchungen von Bremer, Anschütz und H. J. van't Hoff ist nun die erwähnte Schwierigkeit behoben. Nicht allein ist die Säure von Pasteur von neuem studirt worden, sondern alle inactiven Aepfelsäuren, welche nach den bis jetzt bekannten Methoden dargestellt worden waren, wurden mit der inactiven Säure identificirt, welche durch Mischung gleicher Mengen rechts- und linksdrehender Säuren entsteht, während mehr als eine dieser Säuren gespalten werden konnte. Mein Bruder [2]) wies die Identität der durch Synthese entstehenden inactiven Säure mit der von Pasteur nach. Er konnte bei ihrem sauren Ammoniumsalz die beiden krystallinischen Formen nachweisen, welche bei letzterer beobachtet werden, je nachdem es sich um das anhydrische oder hydratirte Salz handelt. Er bewies [3]) dasselbe für die inactive Aepfelsäure, welche von Loydl durch Erhitzen der Fumarsäure mit Natron erhalten worden war, und diese Identität wurde durch die von Bremer [4]) ausgeführte Spaltung dieser Säure bestätigt.

Dieselbe krystallinische Form wurde auch beim Kékulé'schen doppeltäpfelsauren Ammoniak beobachtet, welches mittels der Brombernsteinsäure dargestellt wurde.

Die krystallographische Vergleichung dieser Salze, dargestellt mittelst der Säuren von Pasteur, Kékulé und Jungfleisch, deren letztere durch Erhitzung der Fumarsäure mit Wasser erhalten worden war, belehrte Anschütz, [5])

---

[1]) Man sehe z. B. Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Pag. 20.

[2]) Maandblad voor Natuurwetenschappen 1885, I. Bijdrage tot de kennis der inactieve appelzuren. Diss. 1885.

[3]) Berl. Ber. XVIII, 2170.

[4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas IV, 180.

[5]) Berl. Ber. XVIII, 1949.

dass auch hier Identität besteht. Fügen wir hinzu, dass auch Jungfleisch,[1]) ohne die Messungen anzuführen, die krystallographische Identität seines doppeltäpfelsauren Ammoniaks mit dem vom Pasteur erkannt hat.

Von Wichtigkeit ist ferner, dass die inactive Aepfelsäure (wie auch die Traubensäure) in wässriger Lösung dieselbe elektrische Leitfähigkeit besitzt, wie die activen Modificationen, was kaum anders zu deuten ist, als durch das Vorhandensein beider activen Modificationen in der Lösung.[2])

Dies Beweismaterial ist durch eine Beobachtung von Piutti[3]) vermehrt worden, welcher in der durch die Mischung von Rechts- und Linksisomeren erhaltenen inactiven Asparaginsäure die krystallinische Form der von Dessaignes dargestellten Säure wiederkannte, die ihrerseits Pasteur zur Herstellung der Aepfelsäure gedient hat. Fügen wir hinzu, dass die durch Erhitzen der Maleïnsäure mit Natron dargestellte Aepfelsäure[4]) mit der spaltbaren Aepfelsäure identisch gefunden worden ist, eine Beobachtung, welche seitdem durch die wahrscheinliche Identität der Methyl- und Aethyläpfelsäuren bestätigt worden ist, die Purdie[5]) erhielt als er die Fumar- und Maleïnsäure mit dem Natriummethylat und Aethylat behandelte. Die Isomerie dieser Säuren verschwindet daher in den von denselben herrührenden Aepfelsäurederivaten.

Ist die Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms genügend, um optische Activität hervorzurufen?

Es handelt sich hier um eine Voraussetzung, welche ich in der ersten Arbeit über dieses Thema gemacht habe

---

[1]) Bull. soc. chim. XXX, 147.
[2]) Ostwald. Zeitschrift für physik. Chemie. III, 371.
[3]) Comt. rend. CIII, 134.
[4]) Berl. Ber. XVIII, 2713.
[5]) Chem. Soc. Journ. 1885, 855.

und welche seither in dem Maasse von der Erfahrung beleuchtet worden ist, dass man sich jetzt darüber bestimmt aussprechen kann. Indem ich die Nothwendigkeit einer Isomerie bei Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms annahm, schien es mir doch nicht nothwendig, dass diese Isomerie ausnahmslos mit Drehungsvermögen verbunden auftreten müsse. Mit einem Worte, es schien mir apriori möglich, dass die Verschiedenheit der vier mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen an sich zur Hervorbringung der optischen Activität ungenügend wäre, und dass irgend eine nothwendige Bedingung in den Gruppen selbst hinzu treten müsste. Seitdem aber hat die grosse Mannigfaltigkeit der activen Körper, die man kennen lernte, diese Einschränkung unnöthig gemacht und die Verschiedenheit der Gruppen allein ist offenbar hinreichend. In der That war es seit Beginn klar dass in Folge der optischen Activität der

Milchsäure: $(CH_3)\,C\!H\,(OH)\,(CO_2H)$, der

Aepfelsäure: $(CO_2H)\,C\!H\,(OH)\,(CH_2\,CO_2H)$ und der

Asparaginsäure: $(CO_2H)\,C\!H\,(NH_2)\,(CH_2\,CO_2H)$,

jegliche Verschiedenheit in den Carbongruppen genügt, um Drehungsvermögen hervorzurufen, und dass auch die Verschiedenheit zwischen diesem und dem Wasserstoff, wie auch die zwischen Wasserstoff und einer Sauerstoffgruppe (OH) oder einer Stickstoffgruppe (NH_2) ebenfalls zu diesem Zwecke hinreicht.

Seither hat Le Bel's[1]) Entdeckung der Activität des secundären *Amylalkoholjodids* $C\!H\,J\,(CH_3)\,(C_3H_7)$ bewiesen, dass selbst der Unterschied zwischen einem Wasserstoff und einem Halogenatom hinreicht um Drehungsvermögen hervorzurufen; dasselbe ist durch die seitdem nachgewiesene Activität vom *Hexachlorhydrin des Mannits*[2]) bestätigt; somit hat also jede Einschränkung ihren Sinn verloren.[3])

[1]) Bull. soc. chim. (2) XXXIII, 106.

[2]) Mourgues: Compt. rend. CXI, 112.

[3]) Vergl. übrigens hierzu das vierte Cap. pag. 73.

Herstellung inactiver Gemenge durch Compensation beim Erhitzen activer Derivate.

Schon seit Langem hatte man den Verlust des Drehungsvermögens beim Erhitzen activer Körper beobachtet, und die Entstehung der *Traubensäure* aus der rechtsdrehenden *Weinsäure*[1]) unter diesen Umständen hatte gelehrt, dass wenigstens in diesem Falle das Verschwinden der Activität von einer theilweisen Umwandlung in die entgegengesetzte Isomere herrühre. Seither sind neue Beobachtungen dieser Art hinzugekommen. Beim Erhitzen des activen *Amylalkohols* (als Natriumderivat) entsteht eine inactive Isomere, welche von Le Bel[2]) gespalten worden ist. Die *Mandelsäure* liefert eine inactive von Lewkowitsch[3]) gespaltene Säure. Schulze und Bosshard[4]) erhielten durch Erhitzen des activen *Leucins* eine inactive Isomere, welche sie ebenfalls spalten konnten und seit man annehmen muss, dass die Asparaginsäure von Dessaignes spaltbar ist, kann man zu diesen Fällen noch die Bildung der inactiven *Asparaginsäure* hinzurechnen, welche Michael und Wing[5]) beim Erhitzen der activen Isomeren beobachteten. Diese Autoren haben in der That die Identität ihrer Säure mit der von Dessaignes festgestellt. Auch das Entstehen des *Dipentens* durch Erhitzen von Limonen oder Terpen ist seit Wallach's Untersuchungen ein Beweis für dasselbe Verhalten.

Mit Rücksicht auf diese Beobachtungen darf angenommen werden, dass jeder active Körper seine Activität durch Erhitzung verliert und dass dies bei Anwesenheit eines einzigen Kohlenstoffatoms von der Bildung gleicher Mengen beider Isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen herrührt. Auf Grund einer solchen Umwandlung, sieht man

---

[1]) Jungfleisch: Compt. rend. LXXV, 439 und 1739.

[2]) Bull. soc. chim. XXXI, 104; Compt. rend. LXXXVII, 213.

[3]) Berl. Ber. XV, 1505.

[4]) Berl. Ber. XVIII, 388; Zeitschr. f. physiol. Chem. X. 134.

[5]) Berl. Ber. XVIII, 2984.

öfters, bei den Derivaten einer activen Verbindung, das Drehungsvermögen verschwinden, während das asymmetrische Kohlenstoffatom noch vorhanden ist, wie bei der Darstellung des inactiven *Tyrosins*, *Leucins* und der inctiven *Glutaminsäure* durch Erhitzung der Albuminoide mit Baryt. Schulze und Bosshard suchten auch den Ursprung dieser Anomalie in der angedeuteten Erklärung und fanden in der That, dass bei Zersetzung der Albuminoide durch Salzsäure das so entstehende *Leucin*, *Tyrosin* und die *Glutaminsäure* activ sind. In Verbindung mit der directen Beobachtung über den Verlust des Drehungsvermögens beim Erhitzen des Leucins kann kein Zweifel über den Ursprung der Inactivität der auf die obige Weise dargestellten Körper herrschen. Fügen wir hinzu, dass z. B. die Inactivität der *Monobrombernsteinsäure* der *Nitroweinsäure* und *Pyroweinsäure*, welche man aus der activen Aepfel- und Weinsäure erhält, zu ganz gleichen Ueberlegungen Anlass gibt.

Von einem andern Gesichtspunkte aus betrachtet, gewinnen die angeführten Beobachtungen ein weiteres Interesse; man kann nämlich, auf Grund thermodynamischer Principien, gestützt auf die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, die in Rede stehende, mit Verlust der optischen Activität begleitete, Umwandlung erklären. Zum Zwecke des Beweises hebe ich die Bedingungen hervor, denen ein solcher Gleichgewichtszustand unterworfen ist, indem ich wegen der Details auf die unten angeführten Quellen [1]) verweise. — Es handelt sich um folgende Frage: Gegeben ist die Existenz beider Isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen, sowie die Möglichkeit ihrer wechselseitigen Umwandlung in einander. — Welche sind die zur Herstellung eines stabilen System's nothwendigen relativen Mengen der beiden mit einander in Berührung befindlichen Körper?

---

[1]) Van't Hoff Archives Neêrl. 1886. Kon. Svenska Akad. Handl. 1886.

Ein solches Gleichgewicht hängt von der Arbeit E ab, welche die Umwandlung leisten kann und welche in unserem Falle gleich Null sein muss, in Anbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie der beiden Isomeren, die aus unseren Grundvorstellungen hervorgeht.

Daher muss die Gleichgewichtsconstante (K), welche das relative Verhältnis der beiden Verbindungen bestimmt, gleich 1 sein, weil diese Constante von der Arbeit E nach folgender Gleichung abhängt: $l\,K = -\frac{E}{2\,T}$, wobei T die absolute Temperatur bedeutet.

Es ist also klar, dass zum Gleichgewicht die beiden Isomeren in gleichen Mengen vorhanden sein müssen.

Zu derselben Schlussfolgerung gelangt man, bei Betrachtung des Problems von der dynamischen Seite[1]): Da in Anbetracht ihrer vollständigen mechanischen Symmetrie, das Streben nach Umwandlung bei beiden Isomeren das ganz gleiche ist, so wird stets von dem in grösserer Menge vorhandenen auch mehr zur Umwandlung gelangen, bis gleiche Mengen beider Modificationen vorhanden sind.

---

[1]) Van't Hoff. Berl. Ber. X. 1620.

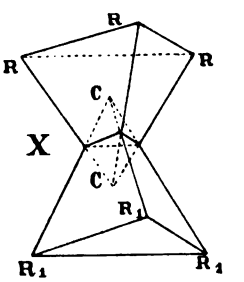
Zweites Capitel.

Einfache Bindung des Kohlenstoffatoms.

I. Anwendung der Grundvorstellungen.

Relative Stellung der sechs verbundenen Gruppen bei einfacher Bindung des Kohlenstoffatoms.

Behufs weiterer Entwickelung der dargelegten Theorie muss eine klare Vorstellung von der Structur der Verbindungen gewonnen werden, deren Kohlenstoffatome untereinander durch sogenannte einfache Bindung zusammengehalten werden. Das Grundprincip der tetraëdrischen Anordnung erfordert, dass dann die beiden Kohlenstoffatome das Centrum des einen und eine Ecke des zweiten Tetraëders einnehmen. Diese Bedingung führt daher zu einer relativen Stellung der beiden Tetraëder, wie sie Fig. X für die Verbindung $C(R)_3\,C(R_1)_3$ angibt, aber jede andere relative Stellung, welche aus dieser durch Rotation des einen Tetraëders um die Axe C C entsteht, wäre ebenfalls annehmbar.



Um die unzähligen Isomeriefälle, welche sich also auf den ersten Anblick darbieten, zu umgehen, ist es keineswegs nöthig eine Zusatzhypothese zu machen. Die Schwierigkeit verschwindet mit einem Schlage, wenn man sich die gegenseitige Wirkung vorhält, welche die an die beiden Kohlenstoffatome gebundenen Gruppen R und R_1 auf einan-

der ausüben müssen. Wenn diese Wirkung wie jede andere bekannte Kraft von der Entfernung und von der Natur der betreffenden Gruppen abhängig ist, wird unter den möglichen Stellungen nur eine einzige dem Gleichgewichtszustande entsprechen. Zur besseren Erläuterung wollen wir die in Fig. 10 angedeutete Stellung wählen, wo die Gruppen R und R_1 einander gegenüber befindlich angenommmen, die Ecken eines gleichseitigen dreieckigen Prismas bilden. Bemerken wir, dass jede verschiedene Annahme uns zu denselben Schlussfolgerungen führen würde.

Graphische Darstellung.

Bevor wir weiter gehen, möge eine einfache Notation angeführt werden, in der die an den Kohlenstoff gebundenen Gruppen wie folgt angedeutet sind:

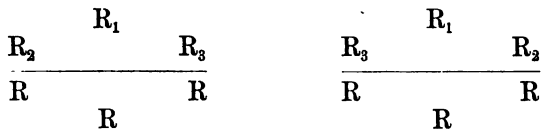
$$\begin{array}{ccc} & R' & \\ R & & R \\ \hline R_1 & & R_1 \\ & R'_1 & \end{array}$$

Die hier übereinander stehenden Gruppen werden in Wirklichkeit einander gegenüber gedacht; um jedem Missverständnisse vorzubeugen, sei bemerkt, dass die wirkliche Stellung erhalten wird, wenn man das Papier in einem rechten Winkel um RR und $R_1 R_1$ umfaltet, so dass R' und R'_1 über die Ebene der Zeichnung kommen, wobei diese Gruppen dann die Ecken des angeführten dreieckigen Prismas bilden.

Asymmetrie bei einem der beiden Kohlenstoffatome.

Betrachten wir jetzt den Fall der Asymmetrie bei einem der Kohlenstoffatome, also den Fall $C(R_1)\ C R_3 R_2 R_3$, wo die vier an das eine Atom gebundenen Gruppen $R_1 R_2 R_3$ und $C(R)_3$ verschieden sind. Die bestehende Isomerie tritt

nach unserer Bezeichnung in der verschiedenen Reihenfolge der Gruppen $R_1R_2R_3$ hervor, wie es die unten stehenden Figuren verdeutlichen:



Diese Verschiedenheit der Reihenfolge war an anderer Stelle [1]) durch zwei entgegengesetzte Pfeile angedeutet worden, aber wir wollen hier eine Vereinfachung einführen. In der That kann man sich auch der Formeln $C(R_1R_2R_3)\ C(R)_3$ und $C(R_1R_2R_3)\ C(R)_3$, also der sonst gebräuchlichen, bedienen, falls man nur der relativen Reihenfolge der Gruppen $R_1R_2R_3$ eine reale Bedeutung beilegt. Unter diesem Gesichtspunkte weisen offenbar die angegebenen Formeln eine Verschiedenheit auf, welche derjenigen der obenangewandten complicirteren Bezeichnung ganz analog ist.

Asymmetrie bei mehreren Kohlenstoffatomen.

Die bei der Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, also bei $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_5R_6)$ vorherzusehenden Isomerieen werden jetzt durch folgende vier Symbole verdeutlicht

a. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_6R_5)$ *a.* 2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_4R_5R_6)$
b. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_5R_6)$ *b.* 2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_4R_6R_5)$,

von welchen je zwei, nicht überdeckbare Bilder von einander, und folglich Isomere mit gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen und hemiëdrisch-enantiomorpher Krystallform, darstellen. Wie leicht ersichtlich verdoppelt sich daher die Anzahl der möglichen Isomeren durch Hinzutritt eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms, so dass ihre Zahl

[1]) Van't Hoff-Hermann, Lagerung der Atome im Raume pag. 7.

bei n solcher Atome $= 2^n$ sein wird. Auch hier lässt sich die oben eingeführte Schreibweise anwenden, indem z. B. die acht Isomeren, welche durch drei asymmetrische Atome hervorgerufen werden, folgendermassen darstellbar sind:

1.	$C(R_1R_2R_3)$	$C(R_4R_5)$	$C(R_6R_7R_8)$
2.	"	"	$C(R_6R_8R_7)$
3.	"	$C(R_5R_4)$	$C(R_6R_7R_8)$
4.	"	"	$C(R_6R_8R_7)$
5.	$C(R_1R_3R_2)$	$C(R_4R_5)$	$C(R_6R_7R_8)$
6.	"	"	$C(R_6R_8R_7)$
7.	"	$C(R_5R_4)$	$C(R_6R_7R_8)$
8.	"	"	$C(R_6R_8R_7)$

Diese Isomeren treten immer paarweise auf mit entgegengesetztem Drehungsvermögen und in enantiomorphen Formen.

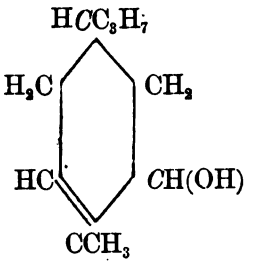
II. Bestätigung der Theorie.

a) Zahl der bekannten Isomeriefälle mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatome.

Die Angabe der in diesem Fall möglichen Isomeren wird wesentlich erleichtert, wenn es sich um Körper handelt, welche durch Vereinigung zweier je ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltenden Verbindungen entstehen. Um bei einem speziellen Beispiel zu bleiben, so wird sicherlich jede der beiden activen Aepfelsäuren mit beiden activen Amylalkoholen je zwei active Amyläpfelsäuren bilden, so dass die Zahl der möglichen Isomeren sich auf vier stellt. In gleich einfacher Weise ergibt sich die Zahl der Isomeriefälle, wenn das dritte asymmetrische Kohlenstoffatom etwa in Form der beiden entgegengesetzt activen Coniinen eingeführt wird. Die obigen vier Säuren werden mit den beiden isomeren Basen je zwei verschiedene Salze bilden, also ergeben sich acht Verbindungen.

Obgleich also in solchen Fällen der Angabe der möglichen Verbindungen kein Hindernis im Wege steht, so ist die Zahl der wirklich dargestellten Verbindungen bisher nur eine geringe. Als vollständige Reihe können nur die vier activen *Borneole* und ihre Derivate angeführt werden, welche von Montgolfier[1]) und Haller[2]) erhalten und wie folgt benannt worden sind:

Rechts stabiles Borneol (gewöhnliches



Borneol), rechts instabiles, links stabiles und links instabiles. Von diesen bilden, je zwei, Gemenge oder inactive Verbindungen.

Dieselben Isomerieën sind seitdem von Haller[3]) in den *Bornylphenylurethanen* nachgewiesen, welche er durch Behandlung der oben erwähnten Borneole mit dem Phenylcyanat erhielt; vielleicht gehören auch die vier *Kamphersäuren* in diese Kategorie. Man kann ferner die *Atropine* anreihen, obgleich daselbst die Kenntnis der Isomerieen weniger vollständig ist. Dieselben enthalten in der That zwei asymmetrische Kohlenstoff-Atome, wie es die Zersetzungsproducte, *Atropin* und *Atropasäure*, darthun.[4]) Man kennt nun auch als Isomere die beiden entgegengesetzt activen *Atropine*[5]) und das linke *Hyoscyamin*,

[1]) Théses sur les isomères et les dérivés du camphre et du bornéol.
[2]) Compt. rend. CV, 227; CIX, 187.
[3]) Compt. rend. CX, 149.
[4]) Ladenburg: Berl. Ber. XXI, 3065.
[5]) Berl. Ber. XXII, 2591.

während Grund für die Annahme vorliegt, dass das gewöhnliche inactive Atropin die Vereinigung ist des erwähnten linken Hyoscyamins mit seiner rechten Isomeren welche ihrerseits noch darzustellen bleibt.

Ist die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome grösser als zwei, so ist unsere Kenntnis der Isomeren ebenfalls keine vollständige. Als Beispiel für drei asymmetrische Atome seien die *Arabinose*, die *Xylose* und die *Ribose* angeführt

$$COH\,(C\,HOH)_3\,CH_2OH$$

welche alle drei activ sind,[1]) ohne aber die Isomeren mit gleichem und entgegengesetztem Drehungsvermögen darzustellen; die Existenz von sechs Isomeren ist hier daher sozusagen gesichert, aber es sind deren acht zu erwarten.

Wenn endlich die Verbindung vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so sind sechszehn Isomere vorauszusehen. Bei den *Glucosen*

$$COH(CH\,OH)_4\,CH_2\,OH$$

kennt man nun Dank den Untersuchungen von E. Fischer[2]) acht Isomere und zwar:

die *Rechts-* und *Linksglucose*
„ „ „ *Mannose*
„ „ „ *Gulose*
„ *Galactose*
und die *Talose.*

In der Reihe der correspondirenden Säuren

$$CO_2H(CH\,OH)_4\,CH_2OH$$

ist in Folge derselben Untersuchungen unsere Kenntnis nicht weniger vollständig.

---

[1]) Bei der Arabinose ist die Activität bei Anwesenheit von Borax nachgewiesen worden (E. Fischer: Berl. Ber. XXIV, 1839), während die unter diesen Umständen nicht merklich active Xylose, active Derivaten wie die Gulonsäure, liefert (Berl. Ber. XXIV, 528). Über Ribose siehe Berl. Ber. XXIV. 4220.

[2]) Berl. Ber. XXIV, 1840 ff.

Dargestellt sind:

die *Rechts- und Links-Gluconsäure* [1])
„ „ „ „ *Mannonsäure* [2])
„ „ „ „ *Gulonsäure* [3])
„ *Galactonsäure* [4])
und die Talonsäure. [5])

In einer kürzlich erschienen Arbeit hat Griner [6]) einige Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen dargestellt. Er bewies die Existenz von

zwei isomeren $CH_3(CHBr)_2CH_2CHBrCH_2Br$
drei „ $CH_3(CHBr)_4CH_3$
zwei „ $CH_2Br(CHBr)_4CH_2Br$
zwei „ $(CH_2BrCHBrCHOH)_2$

---

b) Charakter und Bildungsweise der Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Während die Bildung einer Verbindung mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Vereinigung zweier, je ein solches Atom enthaltenden Körper zu leicht übersehbaren Resultaten führt, verändert sich das Bild, wenn die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome durch eine Umwandlung in der Molekel zunimmt. — Vom theoretischen Standpunkte ist derjenige Fall am einfachsten, wo von einer einzigen Verbindung mit asymmetrischem Atom, die mithin activ und nicht-traubensäurig [7]) ist, ausgegangen wird.

---

[1]) Kiliani: Berl. Ber. XVII, 1298. XXIII, 2613.
[2]) Fischer: Berl. Ber. XXIII, 379 ff.
[3]) „ Berl. Ber. XXIV, 528.
[4]) Kiliani: Berl. Ber. XVIII, 1553.
[5]) Fischer: Berl. Ber. XXIV, 3622.
[6]) Thèse Paris 1891. Diese Arbeit konnte nicht mehr genügend in Betracht gezogen werden. Vergl. das Register unter Griner.
[7]) Es dürfte sich empfehlen für den von Pasteur geschaffenen Begriff einer durch Compensation zweier activer Isomeren entstandenen inactiven

Führt man darin ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom ein, wie bei der Umwandlung des Kamphers in Borneol, so ist im Allgemeinen die Entstehung von zwei Isomeren vorauszusehen. Nur muss dieser Fall wohl von jenem unterschieden werden, bei welchem die ursprüngliche Verbindung kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthielt; dann sind nämlich die beiden entstandenen Isomere Spiegelbilder von einander und weisen in ihrer inneren Structur jene Identität auf, welche eine gleichzeitige Bildung gleich grosser Quantitäten einer jeden Modification bewirken. Hier verhält es sich anders: Die Verbindungen haben ein Drehungsvermögen, welches man mit A + B und A — B ausdrücken kann, wobei A den Einfluss der ursprünglichen, B den der neu eingeführten Asymmetrie darstellt; die krystallinischen Formen sind jetzt nicht mehr gegenseitige Spiegelbilder. Es herrschen jetzt Verhältnisse vor wie beispielsweise beim rechten und linken Coniinmalat. So ist auch die Bildung gleicher Quantitäten von beiden Isomeren, welche ja im Allgemeinen eine verschiedene Stabilität haben werden, durchaus nicht im vorhinein anzunehmen; die eine Isomere kann sogar derartig vorherrschen, dass die andere der Beobachtung entgeht; fügen wir hinzu, dass die beiden Isomere auf gewöhnliche Weise und zwar durch Krystallisation getrennt werden können, ohne dass man zu den speciellen Mitteln der Spaltung greifen müsste.

Die angeführten Untersuchungen von Montgolfier und Haller liefern zu allem diesen die passendsten Belege. Bei seiner Umwandlung in Borneol gibt der Kampher zwei Isomere, eine rechte, stabile, und eine linke, instabile Modification; dieselben sind durch einfache Krystallisation von einander zu trennen und liefern bei Oxydation beide denselben ursprünglichen Campher; der linke Matricaria-Kampher gibt seiner-

---

Verbindung auch ein specielles deutsches Wort einzuführen. Die Franzosen gebrauchen hiefür „racémique“ was mit „traubensäurig“, wiedergegeben werden kann.

seits ebenfalls Anlass zur Bildung von zwei complementären Verbindungen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Gewöhnlicher Kampher	Rechtes, stabiles Borneol (Gewöhnl. B.)	
	Linkes, instabiles	„
Linker Kampher	Linkes, stabiles	„
	Linkes, instabiles	„

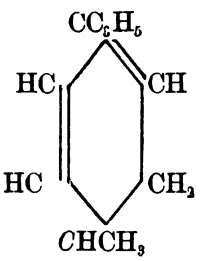
Es sei ferner erwähnt, dass auch das *Terpentinöl* bei Behandlung mit Schwefelsäure zwei isomere Borneole liefert.[1])

Desgleichen hat neulich E. Fischer[2]) die Bildung zweier Säuren, der *l-Mannon-* und *l-Gluconsäure* durch Addition von Cyanwasserstoff an Arabinose beobachtet, wodurch nämlich an Stelle der Aldehydgruppe die asymmetrische Gruppe X $CH(OH)CO_2H$ eingeführt wird; bei der Reduction der Lävulose

$$CH_2\,OH\,(CH\,OH)_3\,CO\,CH_2\,OH$$

hingegen wird in die Gruppe CO die Asymmetrie eingeführt, und so entstehen gleichzeitig zwei isomere Alkohole, der *Mannit* und der *Sorbit.*[3])

Man hat allen Grund diesen Fällen die Bildung der isomeren *Nitrosochloride* und *Nitrosoamine* anzureihen, welche von Wallach[4]) bei der Addition von Nitrosylchlorür an *Limonen* (rechtes oder linkes) beobachtet worden ist:



[1]) Bouchardat u. Lafont: Compt. rend. CV, 1177.

[2]) Berl. Ber. XXIII, 2611.

[3]) Berl. Ber. XXIII, 3684, Meunier-Compt. rend. CXI, 49.

[4]) Ann. Chem. Pharm. CCLII, 106, Berl. Ber. XXIII, 3687, XXIV, 1653, 2687.

Doch ist hier eine Complication vorauszusehen, weil mit einem Male zwei asymmetrische Atome eingeführt werden, wodurch die gleichzeitige Bildung von vier Isomeren ermöglicht wird.

Es bleibt noch der Fall zu betrachten, dass man beim Ausgehen von inactiven traubensäurigen Verbindungen zwei asymmetrische Atome einführe. Man sieht dann die Bildung von traubensäurigen Verbindungen in verschiedenen Modificationen voraus, von welchen die eine

durch $+A+B$ und $-A-B$

und die andere durch $+A-B$ und $-A+B$

dargestellt wird.

Diese beiden Paare sind auf synthetischem Wege bei den *Borneolen, Phenylurethanen* und den *Kamphersäuren* dargestellt worden. Sie scheinen auch bei folgenden Verbindungen vorhanden zu sein, bei welchen die Spaltung jedoch noch nicht bewerkstelligt ist. Es sind dies:

Die Additionsproducte von *Brom* an die *Croton-* und *Isocrotonsäure:* $CH_3\,C\,HBr\,C\,HBr\,CO_2\,H$ [1]),
Angelika- und *Tiglinsäure:* $CH_3\,C\,HBr\,C\,(CH_3)\,Br\,CO_2\,H$ [2]),
Hypogä- und *Gaïdinsäure:* $CH_3\,C\,HBr\,(C_{13}\,H_{25}\,O_2)$,
Oel- und *Elaïdinsäure:* $CH_3\,C\,HBr\,C\,HBr\,(C_{15}\,H_{29}\,O_2)$,
Eruca- und *Brassidinsäure:* $CH_3\,C\,HBr\,C\,HBr\,(C_{19}\,H_{37}\,O_2)$,
dann die *Meso-* und *Citradibrompyroweinsäuren:* $CH_3\,C\,Br\,(CO_2\,H)\,C\,HBr\,CO_2\,H$. Hieran reihen sich die isomeren *Brommethylbernsteinsäuren:* $CO_2\,H\,C\,HBr\,C\,H\,(CH_3)\,CO_2\,H$, [3]) dann die *zweifach alkylirten Bernsteinsäuren* wie die *Methyl-Aethyl, Allyl-Aethyl, Benzyl-Methyl, Benzyl-Aethyl* und *Methyl-Phenylbernsteinsäure:* $CO_2\,H\,C\,H\,(C_6\,H_5)\,C\,H\,(CH_3)\,CO_2\,H$, [4]) dann die *Methyl-Aethyl* und *Methyl-Propylglutarsäuren:* $CO_2\,H\,C\,H\,(CH_3)\,CH_2\,C\,H\,(C_3\,H_7)\,CO_2\,H$.

---

[1]) Wislicenus: Berl. Ber. XX, 1010.

[2]) Pückerts: Ann. Chem. Pharm. CCL, 244.

[3]) Bischoff: Berl. Ber. XXIII, 3422.

[4]) Berl. Ber. XXIV, 1876; Zeitschrift für physik. Chemie. VIII, 465.

Erwähnen wir schliesslich die isomeren *Glycole* C_6H_5 *C*HOH *C*HOH CH_3 [1]) und ähnliche und erinnern wir an die allgemeine Bemerkung Zinckes,[2]) dass **bei den** Glycolen von der Formel X *C*HOH *C*HOH Y jedesmal eine unerklärliche Isomerie eintritt, dass aber **eine** solche ausbleibt, wenn dem Glycol die Constitution X *C*HOH, CH_3 OH zukommt. In der That sieht unsere Theorie bei den nicht gespaltenen Laboratoriumsproducten nur im ersteren Falle eine Isomerie voraus.

c) Umwandlung von Isomeren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Wie pag. 34 angegeben worden ist, bilden die Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom bei Erhitzung ein inactives Gemenge, welches dem stabilen Gleichgewichte entspricht.

Die Verbindungen mit zwei oder mehreren asymmetrischen Atomen verhalten sich anders. Es ist offenbar, dass auch hier das inactive Gemenge dem sich schliesslich einstellenden Gleichgewichte entspricht; nur wird dieser Endzustand in zwei verschiedenen Phasen erreicht werden, da im Allgemeinen das eine der beiden Atome seine Umwandlung mit grösserer Geschwindigkeit und mithin unter Umständen vollziehen wird, unter denen das andere noch unverändert bleibt.

Geht man daher von der Verbindung + A + B aus, so wird man zunächst ein Gemenge von + A + B und + A — B erhalten. Fügen wir hinzu, dass die Mengen der am Ende der ersten Phase gebildeten zwei Producte keineswegs die gleichen sein müssen; in der That werden die beiden Molekel, die in ihrer Structur keine Spiegelbilder von ein-

[1]) Zincke: Berl. Ber. XVII, 708.
[2]) Berl. Ber. XX, 339.

ander sind, im Allgemeinen eine verschiedene Stabilität aufweisen, und es ist daher nicht zu verwundern, dass bei der erwähnten Umwandlung fast die gesammte Menge in + A — B überzugehen beginnt, vielleicht mit Umkehrung des Drehungszeichens. Dies ist in der That beobachtet worden. Erinnern wir jedoch zuvor an die Worte Pasteurs[1]) gelegentlich der Umwandlungen in der Chiningruppe:

„Betrachten wir zunächst die drei Isomeren: Chinin, Chinidin und Chinicin. Das Chinin ist links drehend, das Chinidin rechtsdrehend, beide in beträchtlichem Maasse. Das Chinicin ist rechts drehend, aber mit dem Drehvermögen der beiden anderen verglichen, in sehr geringem Grade. Die logische, ich möchte fast sagen, die nothgedrungene Erklärung dieser Resultate ist die folgende: Die Chininmolekel ist doppelt und besteht aus zwei activen Körpern, von denen der eine stark links drehend, der andere in sehr geringem Grade rechts drehend ist. Dieser letztere ist in der Hitze beständig, widersteht einer isomeren Umwandlung und unverändert im Chinicin fortbestehend, ertheilt er demselben die schwache Rechtsdrehung. Die andere im Gegentheil sehr active Gruppe wird inactiv, wenn das Chinin, erhitzt, in Chinicin übergeht. Demnach wäre das Chinicin nichts anderes als ein Chinin, dessen eine Gruppe inactiv geworden ist. Desgleichen wäre das Chinicin ein Chinidin, bei dem eine der activen Gruppen inactiv geworden ist; im Chinidin aber wäre diese stark active Gruppe rechtsdrehend anstatt, wie beim Chinin, linksdrehend und immer noch mit jener wenig activen und beständigen Gruppe verbunden, welche, im Chinicin fortbestehend, demselben die schwache Rechtsdrehung ertheilt. Ich könnte das Gesagte Wort für Wort wiederholen, wenn ich es auf die drei Isomeren Cinchonin, Cinchonidin und Cinchonicin anwende, welche bezüglich wie ihre obigen drei Verwandten constituirt sind, denn sie bieten genau dieselben Beziehungen dar.“

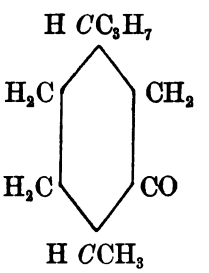
[1]) Compt. rend. XXXVII, 110

Der einzige Unterschied zwischen diesen und den oben entwickelten Ansichten besteht darin, dass in letzteren von inactiven Gruppen kein Gebrauch gemacht ist.

Als Beispiele solcher aus der Aenderung eines der asymmetrischen Atome herrührenden Umwandlungen seien angeführt:

Borneol. Aus gewöhnlichem Kampher dargestellt, ist das Product ein Gemenge, in dem das linke Borneol vorherrscht; durch Erhitzen wandelt sich fast die ganze Menge dieser Modification um (Grund, weshalb sie von Montgolfier für unbeständig gehalten wurde) und bringt mit Umkehr des Drehungszeichens das gewöhnliche rechte Borneol hervor.

Menthol. Diese Verbindung, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält:



verhält sich in derselben Weise. Beckmann[1]) beobachtete eine Umwandlung von links in rechts durch Erhitzung auf 30° bei Anwesenheit von Schwefelsäure.

Die *Glucon-* und *Mannonsäuren* bieten nach Fischer[2]) ebenfalls dieselben Eigenthümlichkeiten dar, indem sie beim Erhitzen mit Chinolin zu einer analogen Umwandlung Anlass geben; nur entspricht hier der Endzustand der gleichzeitigen Anwesenheit beider Isomeren, von denen in allen früheren

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCL, 322.

[2]) Berl. Ber. XXIII, 800.

Beispielen die eine fast gänzlich verschwand. Vielleicht gehört hieher auch noch die *Kamphersäure*, indem man in ihr mit Bamberger[1]) die Anwesenheit zweier asymmetrischer Atome annimmt. Die bei Erhitzung stattfindende Umwandlung von rechts in links[2]) ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

d) Vereinfachung durch Symmetrie in der Formel.

Handelt es sich um die Anwesenheit mehrerer asymmetrischen Kohlenstoffatome in einer symmetrischen Formel, so muss eine Vereinfachung hervorgehoben werden. Nehmen wir als Beispiel der durch die allgemeine Formel $C(R_1R_2R_3)\ C(R_1R_2R_3)$ dargestellten Fall, so leiten sich von der nicht symmetrischen Formel vier Isomere ab:

a. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_6R_5)$ *a.* 2. $C(R_1R_3R_2)\ C(R_4R_5R_6)$
b. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_5R_6)$ *b.* 2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_4R_6R_5)$

In diesem Falle werden dieselben zu:

a. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_1R_3R_2)$ *a.* 2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_1R_2R_3)$
b. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_1R_2R_3)$ *b.* 2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_1R_3R_2)$

Es ist klar, dass hier die Gesammtzahl der vorauszusehenden Isomeren eine geringere wird, weil die Symbole *a.* 1 und *a.* 2 identische Structuren repräsentiren. Bemerken wir noch, dass diese Symbole Körpern entsprechen, welche kein Drehvermögen besitzen und, dass das Fehlen dieser Eigenschaft nicht auf Compensation von Isomeren mit entgegengesetzter Activität, sondern auf die Atomstructur selbst zurückzuführen ist. In der That sind die Molekeltheile $C(R_1R_2R_3)$ und $C(R_1R_3R_2)$ zwei nicht überdeckbare Bilder von einander und üben demnach auf das polarisirte Licht eine gleiche und entgegengesetzte Wirkung aus. An diesen Punkt der Theorie knüpft der inactive nicht-spaltbare

[1]) Berl. Ber. XXIII, 218.
[2]) Jungfleisch. Compt. rend. CX, 790.

Typus an, welcher mit zwei anderen (*b.* 1 und *b.* 2) isomer ist, die gleiches und engegengetztes Drehvermögen besitzen.

Der vollständigste Beleg hiefür tritt uns in den Isomerieverhältnissen der *Weinsäuren* entgegen. Man kennt in dieser Gruppe in der That die beiden Isomeren mit gleicher und entgegengesetzter Rotation, welche dargestellt werden durch die Symbole: C (H . OH . CO_2H) C (H . OH . CO_2H) und C (H . CO_2H . OH) C (H . CO_2H . OH), sowie ihr inactives Gemenge die *Traubensäure*, welche von Pasteur gespalten worden ist. Was nun den in Rede stehenden Fall speciell kenzeichnet, ist die Existenz einer *nicht-spaltbaren inactiven Isomere*, welche ebenfalls von Pasteur entdeckt, von Przibytek[1]) noch vor einigen Jahren vergeblich zu spalten versucht worden. In der That lässt sich hier eine solche Verbindung voraussetzen und unsere Theorie gibt sie durch folgende Formel wieder:

$$C(H . OH . CO_2H)\ C(H . CO_2H . OH)$$

Der *Erythrit* $CH_2OH\ (C\,HOH)_2\ CH_2OH$ kann als zweites Beispiel dieses inactiven nicht spaltbaren Typus angeführt werden, seit Przibytek[2]) nachgewiesen hat, dass derselbe durch Oxydation die inactive nicht-traubensäurige Weinsäure hervorbringt. In der That lässt die Constitution des Erythrits die Möglichkeit einer Inactivität ohne Spaltbarkeit voraussehen.

Es sind ferner mehrere Verbindungen zu erwähnen, deren Constitution sich sehr der Weinsäure nähern, indem sie, wie diese, eine symmetrische Formel und zwei asymmetrische Atome aufweisen. Diese Körper verdienen ein besonderes Interesse, weil sie stets einen Isomeriefall darbieten, welcher nach den alten Anschauungen unerklärlich, eine einleuchtende Nothwendigkeit im Sinne unserer Theorie ist. Nach

[1]) Berl. Ber. XVII, 1412.

[2]) Berl. Ber. XX, 1233.

derselben entsprechen diese Isomeriefälle den Wein- und Traubensäuren. Der grösste Theil dieser Verbindungen ist auch erst in neuerer Zeit und zwar hauptsächlich von Bischoff untersucht worden, bei dessen Studien über die bisubstituirte Bernsteinsäuregruppe mit der symmetrischen Formel

$$CO_2H\,(CHX)_2\,CO_2H$$

Hier sind zu erwähnen die *Dibrom-* und *Isodibrombernsteinsäuren*, die *Dimethyl*,[1]) *Diäthyl*,[2]) *Diisopropyl*[3]) und *Diphenylbernsteinsäuren*,[4]) mit ihren Derivaten, Aethern, Anhydriden etc., die ebenfalls Isomere bilden.

Wenn auch bis zum heutigen Tage keine dieser Isomeren gespalten wurde, so herrscht doch ein solcher Zusammenhang zwischen ihren Formeln und der der Weinsäuren, dass es schwer fällt an diesem schliesslichen Gelingen zu zweifeln. Man hat ja nur in diesen Säuren die Hydroxylgruppe durch Methyl etc. zu ersetzen und es ist mehr als wahrscheinlich, dass die Isomerieverhältnisse der Weinsäuren bei diesen Substitution erhalten bleiben werden.

Hierher gehören ferner das *Hydro-* und *Isohydrobenzoïn* $C_6H_5\,(C\,HOH)_2\,C_6H_5$ mit einigen Derivaten und Homologen;[5]) auch diese sind der Weinsäure vergleichbar, in der nunmehr die Carboxylgruppe ersetzt wird.

Erinnern wir schliesslich an die beiden *Bromide des Erythrits* oder des *Pyrrolylens* $CH_2\,Br\,(C\,HBr)_2\,CH_2\,Br$,[6])

---

[1]) Berl. Ber. XVIII, 846, 2348; XX, 2736; XXI, 3170; XXII, 66, 1821.

[2]) Bischoff u. Hjelt: Berl. Ber. XX, 2988, 3078; XXI, 2089; XXII, 67; XXIII, 650.

[3]) Hell u. Mayer: Berl. Ber. XXII, 56.

[4]) Reimer: Berl. Ber. XIV, 1802; XV, 2628; Ossipoff: Compt. rend. CIX, 223; Tillmanns: Ann. Chem. Pharm. CCLVIII, 87; CCLIX, 61.

[5]) Auwers: Berl. Ber. XXIV, 1778.

[6]) Henninger: Compt. rend. CIV, 1446; Bull. soc. chim. XXXXVIII. 31. Ciamician: Gazz. chim. XVI, 390, Berl. Ber. XIX, 569; XX, 3061; XXI, 1430.

sowie an die Isomerie des *Nitrostilbens* $NO_2\,C_6H_4\,C\,HBr$ $C\,HBr\,C_6H_4\,NO_2$; [1]) endlich an das *Bidesyl und Isobidesyl* $C_6H_5\,(CHCOC_6\,H_5)_2\,C_6H_5$.[2])

Das oben Gesagte bezieht sich bloss auf den Fall von zwei asymmetrischen Atomen mit directer Bindung. Handelt es sich um ein zwischenstehendes Kohlenstoffatom bei symmetrischer Gesammtformel, so ist eine Unterscheidung zu treffen, je nachdem die beiden anderen an das intermediäre Kohlenstoffatom haftenden Gruppen identisch sind oder nicht.

Bei vorhandener Gleichheit, also allgemein bei den Fällen

$$(X)_2\,C\,(C\,R_1R_2R_3)_2$$

bleiben unsere Ausführungen giltig. Fügen wir daher noch hinzu den Fall der beiden isomeren *Dimethylglutarsäuren* [3]) $H_2C\,(C\,H.CH_3.CO_2\,H)_2$, und den der beiden isomeren *Dimethyldioxyglutarsäuren* [4]) $H_2C\,(CH\,CH_3)\,(OH)\,(CO_2H)_2$ der beiden isomeren *Dimethyladipinsäuren* [4]) $H_4C_2\,(C\,H.CH_3.CO_2H)_2$, sowie der beiden *Bromide des Piperylens* $H_2C\,(C\,HBr\,CH_2\,Br)_2$ [5]) und der des *Diallyls* $H_4C_2\,(C\,HBr.CH_2\,Br)_2$.[6]) Sind hingegen die beiden an das intermediäre Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen verschieden, herrscht also die allgemeine Formel

$$(X,\ Y)\,C\,(C\,R_1R_2R_3)_2,$$

so wächst die Zahl der Isomeren, wie *Fischer* [1]) bemerkt, durch den Zutritt einer zweiten nicht spaltbaren inactiven Isomere; die Fig. XII macht dies einleuchtend, indem die

---

[1]) Bischoff: Berl. Ber. XXI, 2074.

[2]) Knoevenagel: Berl. Ber. XXI, 1359; Garett: XXI 3107; Fehrlin: XXII, 553.

[3]) Zelinsky: Berl. Ber. XXII, 2823; Auwers: XXIII, 1600. XXIV, 4012.

[4]) Zelinsky: Berl. Ber. XXII, 2827; Auwers u. V. Meyer: XXIII, 295.

[5]) Ciamician u. Magnanini: Berl. Ber. XXI, 1434; Wagner: XXII, 3057; Gazz. chim. XVI, 390.

[6]) Ciamician u. Anderlini: Berl. Ber. XXII, 2497, 3056.

wechselseitige Umstellung der Gruppen k_1 und k_2 eine wirkliche Verschiedenheit bedingt. Die in Rede stehende Isomerie müsste auftreten bei den wie der Arabit $H,OHC(CH.OH.CH_2.OH)_3$ constituirten Alkoholen, sowie in den entsprechenden *Trioxyglutarsäuren* $H,OHC(CH.OH.CO_2H)_2$. In Wirklichkeit kennt man bisher nur zwei Isomeren der letzteren Constitution, welche activ resp. inactiv sind.[1])

Es bleibt nur noch der *Mannit* und die *Saccharinsäure* zu betrachten, welche den respectiven Formeln $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ und $CO_2H(CHOH)_4CO_2H$ entsprechen. Mithin handelt es sich um vier asymmetrische Kohlenstoffatome bei symmetrischer Gesammtformel; die beim allgemeinen Fall vorhergesehene Zahl von sechszehn Isomeren, wird hier auf Grund der Identität der folgenden Paare auf 10 reducirt:

+ A + B — B — A	und	— A — B + B + A (inactiv)
+ A — B + B — A	„	— A + B — B + A (inactiv)
— A + B + B + A	„	+ A + B + B — A
+ A — B + B + A	„	+ A + B — B + A
— A — B — B + A	„	+ A — B — B — A
— A — B + B — A	„	— A + B — B — A

Von diesen zehn Isomeren haben zwei den inactiven nicht spaltbaren Typus. Nun kennt man in der Gruppe des Mannits:

den rechten (gewöhnlichen) und linken *Mannit*,[2])
den rechten (gewöhnlichen) und linken *Sorbit*,[3])
den *Dulcit*,

und da die letztere Verbindung in ihren Derivaten activ ist,[4]) so ist die Zahl von sechs activen Isomeren bereits sichergestellt, während die Theorie deren acht ankündigt.

---

[1]) Berl. Ber. XXIV, 1839. In jüngster Zeit hat Fischer (Berl. Ber. XXIV, 4214) auch die zweite inactive Trioxyglutarsäure dargestellt.

[2]) Kiliani: Berl. Ber. XX, 2714.

[3]) Fischer u. Stahel: Berl. Ber. XXIV, 2144.

[4]) Bouchardat: Compt. rend. LXXIV, 665.

Bei den *Saccharinsäuren* sind zu erwähnen:
die rechte (gewöhnliche) und linke *Saccharinsäure*,[1])
die rechte *Mannosaccharinsäure* (Metasaccharinsänre) und die linke Säure,[2])
die inactive Saccharinsäure,
die rechte *Isosaccharinsäure*,[3]) die rechte *Taloschleimsäure*[4])
die inactive *Allosaccharinsäure*.[5])

Man sieht, dass die Darstellung der vorhergesehenen Isomeren hier noch weiter vorgeschritten ist, indem auch der inactive Typus bereits vorhanden ist.

---

[1]) E. Fischer: Berl. Ber. XXIII, 2621.
[2]) Kiliani: Berl. Ber. XX, 2710, E. Fischer: XXIII, 2131, XXIV, 1841.
[3]) Tiemann u. Haarmann: Berl. Ber. XIX, 1258.
[4]) E. Fischer: Berl. Ber. XXIV. 3622.
[5]) E. Fischer: Berl. Ber. XXIV, 2136.

Drittes Capitel.

Spaltung der inactiven Gemenge. Umwandlungstemperatur.

Uebersicht der Methoden.

Wir haben bemerkt, dass wenn man durch Ausgehen von einem Körper ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom eine Verbindung mit einem solchen durch Laboratoriumsreactionen hervorbringt, deren optische Activität nicht ohne weiteres zu Tage tritt, weil auf diese Weise ein Gemenge oder eine Verbindung der beiden mit gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen behafteten Isomeren entsteht.

Wir verweisen nach Seite 28 bezüglich der Beweise, welche aus dieser ursprünglichen Voraussetzung eine beinahe unanfechtbare Thatsache gemacht haben. Es handelt sich jetzt darum eine Uebersicht der Methoden zu geben, vermittelst welcher man die betreffenden Isomeren trennt, speciell mit Rücksicht auf die Resultate neuerer Untersuchungen über die Bedingungen der Spalt- barkeit, wie auch über die künstliche Darstellung activer Isomeren.

Die Möglichkeit der Spaltung beruht auf drei von Pasteur angegebenen Methoden, die wir der Reihe nach eingehender betrachten wollen. Sie gründen sich auf folgende drei Principien:

1. Auf die ungleiche Leichtigkeit, mit welcher die Isomeren von entgegengesetztem Drehungsvermögen von den Organismen umgewandelt werden.

2. Auf die verschiedene Fähigkeit dieser Isomeren sich mit einer Verbindung zu vereinigen und auf die Verschiedenheit der so erhaltenen Producte.

3. Auf die Möglichkeit, die betreffenden Körper unter gewissen Umständen durch Krystallisation zu trennen.

Spaltung mit Hilfe von Organismen.

Die merkwürdige Verschiedenheit in der Wirkung der Organismen auf die activen Isomeren von entgegengesetztem Drehungsvermögen, ist von Pasteur entdeckt[1]) worden, indem er beobachtete, dass die Vegetation des Penicilliums in einer verdünnten Lösung von traubensaurem Ammoniak, welcher mit einer Spur von Phosphat versetzt ist, schliesslich eine Lösung von Linkstartrat hervorbringt, während das rechtsdrehende Salz durch die Wirkung der Organismen verschwunden ist. Diese mehr oder weniger physiologische Methode hat seither eine grosse Menge von Beweisen zur Unterstützung der Theorie hervorgebracht. Des einzelnen sei folgendes erwähnt.

Durch Anwendung dieser Methode spaltete Le Bel folgende drei Verbindungen:

1. *Amylalkohol*[2]) CH_3 (C_2H_5) C HCH_2OH, dessen linke Modification das Penicillium mit Vorliebe zerstört.

2. *Den secundären Amylalkohol*[3]) CH_3 C $HOHCH_2CH_2$ CH_3, dessen rechte Modification das Penicillium zerstört.

3. Den *Propylenglycol*[4]) CH_3 C $HOHCH_2OH$, wurde ebenfalls von demselben Chemiker mit Hilfe des Bacterium termo gespalten, welcher vorzugsweise die rechte Modification zerstört.

Lewkowitsch hat mit Erfolg diese physiologische Methode in folgenden Fällen angewandt:

---

[1]) Compt. rend. LI, 298.
[2]) Compt. rend. LXXXVII, 213.
[3]) Compt. rend. LXXXIX, 312.
[4]) Compt. rend. XCII, 532.

1. Die *Mandelsäure* C_6H_5 *C* $HOHCO_2H$. Dieser Chemiker beobachtete, dass, je nach den Organismen, vorzugsweise die links- oder rechtsdrehende Verbindung zerstört wird; der erste Fall tritt ein, bei der Vegetation von Bacterium termo, Aspergillium mucor, Penicillium glaucum,[1]) der andere bei der Anwesenheit von Saccharomyces ellipsoideus und wahrscheinlich auch bei der Vegetation des Penicilliums bei Luftabschluss, wie bei der einer nicht näher bestimmten Schizomycete[2]) (Vibrion?).

2. Die *Glycerinsäure*[3]) CO_2H *C* HOH CH_2 OH; das Penicillium zerstört mit Vorliebe die rechte Modification, während im Gegentheil der Bacillus ethaceticus dieselbe hinterlässt.[4])

3. Die *Aethylidenmilchsäure*[5]) CH_3 *C* $HOHCO_2H$; in diesem Falle zerstört das Penicillium die linke Modification. Andere Organismen thun auch hier das Gegentheil[6]).

Führen wir ferner die von Schulze und Bosshard ebenfalls mit Hilfe der physiologischen Methoden ausgeführten Spaltungen an:

1. Das *Leucin*[7]) CH_3 $(CH_2)_4$ *C* HNH_2CO_2H, bei dem eine Penicilliumwucherung diejenige Modification zerstört, welche in einer salzsauren Lösung das polarisirte Licht nach rechts ablenkt.

2. Die *Glutaminsäure*[8]) CO_2 *C* $HNH_2CH_2CH_2CO_2H$ wo die angeführte Wucherung einen analogen Effect hervorruft.

3. *Asparaginsäure* CO_2H *C* $HNH_2CH_2CO_2H$, bei welcher Engel[9]) mit Erfolg die Methode der Mikroorganismen angewandt hat.

---

[1]) Berl. Ber. XV, 105.
[2]) Berl. Ber. XVI, 1568.
[3]) Berl. Ber. XVI, 2721.
[4]) Tutton: Journ. Chem. Soc. 1891, 233.
[5]) Berl. Ber. XVI, 2721.
[6]) Berl. Ber. XXIV, Ref. 660.
[7]) Berl. Ber. XVIII, 388.
[8]) Compt. rend. CVI, 1734.

Bemerken wir, dass diese verschiedene Befähigung der Organismen, Isomere mit entgegengesetztem Drehungsvermögen zu zerstören ihrer Fähigkeit zu entsprechen scheint, active Verbindungen beim Ausgehen von inactiven hervorzubringen, unter der Bedingung jedoch, dass die atomistische Structur ersterer das Drehungsvermögen zulässt. So bringt der pflanzliche Organismus, ausgehend von der inactiven Kohlensäure eine ganze Menge activer Derivate hervor, während andererseits der thierische Organismus aus dem ihm zugeführten inactiven Phenylbromür [1]) die active Bromphenylmercaptursäure [2]) hervorbringt.

Spaltung mit Hilfe activer Verbindungen.

Es war ebenfalls Pasteur, welcher bei den Isomeren mit entgegengesetztem Drehvermögen eine ungleiche Fähigkeit zur Verbindung mit activen Körpern sowie verschiedene Eigenschaften der auf die eine oder andere Weise erhaltenen Verbindungen beobachtete, welche Eigenthümlichkeit offenbar im genauen Zusammenhange mit dem verschiedenen Verhalten der Organismen gegenüber den beiden activen und entgegengesetzten Isomeren steht. In der That sind diese Organismen zum grossen Theile aus optisch activem Material gebildet. Beispielsweise sieht man beim Verdampfen einer mit activen Cinchonicin neutralisirten Lösung von Traubensäure zuerst die mit der activen Base verbundene Linksweinsäure krystallisieren, so dass die Rechtsweinsäure isolirt in Lösung bleibt.

Seitdem hat diese Methode der Spaltung mehrmals Anwendung gefunden Zunächst hat sich ihrer Bremer bedient, um die *inactive Aepfelsäure* zu spalten, welche das eine Mal durch die Reduction der Traubensäure, [3]) das andere

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie, V, 309

[2]) Berl. Ber. XV, 1731.

[3]) Berl. Ber. XIII, 351.

Mal durch Hydratisirung der Fumarsäure,[1]) erhalten wurde. Indem er einer gesättigten Lösung von aepfelsaurem Cinchonin ein Fragment desselben Salzes, herrührend von einer Links-Aepfelsäure, hinzufügte, erhielt er nach einer gewissen Zeit eine Krystallisation des Rechtsmalats im ersten, des Linksmalats im zweiten Falle, während die entgegengesetzte active Aepfelsäure jedesmal in Lösung blieb.

Endlich gelang es Ladenburg das inactive *Coniin*[2]) zu spalten, indem er zur gesättigten Lösung dessen Bitartrats, ein Fragment des entsprechenden activen Salzes beifügte. Die dem Coniin homologen Alcaloide, welche an Stelle des Propylradicals Methyl oder Aethyl enthalten, also das inactive *α-Pipecolin* und *α-Aethylpiperidin*[3]) wurden desgleichen gespalten, indem man den gesättigten Lösungen ihrer Bitartrate ein Fragment des doppeltweinsauren activen Coniins hinzufügte.

Ganz neulich wurde dann in gleicher Weise durch Bamberger[4]) das *Hydro- α-Naphtylamin* mittelst Weinsäure, und durch Erlenmeyer[5]) die *Phenylbrommilchsäure* mittelst Cinchonin gespalten.

Spontane Spaltung. Umwandlungspunkt.

Während die erste Methode der Spaltung sich auf Wirkungen des lebenden Organismus gründet und auch noch die zweite mit demselben zusammenhängt, indem die von ihr angewandten activen Verbindungen zum grössten Theile Producte des Organismus sind, nimmt die nun zu beschreibende Methode nicht mehr die Hilfe vom Leben in Anspruch. Sie ist eine rein chemische Methode, welche die active Verbindung ohne Dazwischenkunft der belebten Natur isolirt.

---

[1]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas IV, 180.
[2]) Berl. Ber. XIX, 2578.
[3]) Berl. Ber. XIX, 2975.
[4]) Berl. Ber. XXIII, 291.
[5]) Berl. Ber. XXIV, 2830.

Auch diese Methode wurde von Pasteur entdeckt indem er die Krystallisation der beiden Tartrate im isolirten Zustande aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium beobachtete. Obgleich sie seither nicht mehr zum Zwecke neuer Spaltungen angewandt worden ist, so ist es doch von speciellem Interesse die Untersuchungen anzuführen, welche die ihr zu Grunde liegenden Thatsachen kennen lehrten. In historischer Reihenfolge ist hier zu bemerken, dass schon Staedel[1]) ein Doppelracemat von Natrium und Amonium sich absetzen sah, als er die Lösung verdampfte, welche unter den Händen von Pasteur die beiden Tartrate hervorgebracht hatte. Dieser scheinbare Widerspruch wurde von Scacchi[2]) durch eine eingehende Untersuchung des betreffenden Racemates behoben, aus welcher hervorging, dass eine erhöhte Krystallisationstemperatur der Bildung des Racemates förderlich ist, während bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich beide Tartrate entstehen. Es gelang sogar Wyrouboff[3]) nachzuweisen, dass das betreffende Phänomen sehr einfach ist, wenn Uebersättigung vermieden wird. Es gibt dann eine ganz bestimmte gegen 28° gelegene Grenztemperatur; durch Verdampfung erhält man das traubensaure Salz oder die Tartrate, je nachdem die Krystallisation oberhalb oder unterhalb jener Grenztemperatur von 28° stattfindet.

Die Untersuchungen, welche ich mit van Deventer[4]) vornahm, haben bewiesen, dass es sich hier um ein eigenartiges Phänomen handelt, welches auch ausserhalb der Lösung stattfinden kann. Es besteht darin, dass das Gemenge der beiden Tartrate oberhalb 27° erhitzt, bei Verlust eines Theiles seines Krystallwassers, gemäss folgender Gleichung in das Racemat übergeht:

$$2\,C_4O_6H_4NaNH_4,\ 4\,H_2O = (C_4H_6NaNH_4)_2 2H_2O$$

[1]) Berl. Ber. XI. 1752.

[2]) Rendiconti dell Academia di Napoli 1865, 250.

[3]) Bull. soc. chim. XLI, 210; XLV, 52 Compt. rend. CII, 627.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie I, 173.

$+ 6H_2O$, während unterhalb dieser Temperatur das entgegengesetzte stattfindet. Die angeführte Temperatur entspricht der von Wyrouboff angegebenen, und die gefundene Umwandlung gibt daher eine vollständige Erklärung seiner Beobachtungen.

Diese Umwandlung verräth sich übrigens durch folgende Thatsachen:

1. Mischt man unterhalb 27° das Racemat mit der oben angegebenen Menge Wasser, so trocknet die ursprüngliche weiche Masse ein, bis sie schliesslich vollständig zu einem harten und ganz trockenen Gemenge der beiden Tartrate gesteht.

2. Ein Gemenge der beiden Tartrate in gleichen Mengen in zugeschmolzenen Röhren oberhalb 27° erhitzt, verflüssigt sich zum Theile durch Verlust von Krystallwasser und Bildung des Racemates.

3. Die Ausdehnung bei Bildung des Racemates ermöglicht schliesslich ein eingehendes Studium des Phänomens. Das zu diesem Behufe dienende Dilatometer bestand in einem riesigen Thermometer, dessen Reservoir mit einem Gemenge der beiden Tartrate beschickt und hierauf mit Oel angefüllt wurde. Die Niveauhöhe des Oels in der Thermometerröhre wurde an einer Scala abgelesen. Bei genügend langer Erhitzung dieses Dilatometers bei bestimmten Temperaturen beobachtet man zwischen 26°,7—27°,7 eine langsame, aber anhaltende und sehr beträchtliche Dilatation, begleitet von einer vollständigen Aenderung des Reservoirinhaltes: Theilweise Verflüssigung und Bildung des Recemats in gut entwickelten Krystallen. Beim Abkühlen geht das umgekehrte Phänomen vor sich.

Dieser Spaltungsvorgang ist von besonderem Interesse, weil er einen der ersten Fälle einer in neuerer Zeit eingehend studirten Classe von chemischen Gleichgewichts-

erscheinungen[1]) darstellt, welche durch eine bestimmte Temperatur „Umwandlungstemperatur" charakterisirt sind, oberhalb und unterhalb welcher nur je eines der beiden Systeme existenzfähig ist. Eine solche Umwandlung erfahren z. B. das Magnesiumsulphatheptahydrat und das Natriumsulphatdecahydrat, indem sie bei der Temperatur von 21° gemäss folgender Gleichung in ein Doppelsalz, den Astrakanit, übergehen:

$$SO_4Mg\,7H_2O + SO_4Na_2\,10H_2O = (SO_4)_2\,Mg\,Na_2\,4H_2O + 13\,H_2O.$$

Unterhalb 21° entstehen hingegen aus dem mit dreizehn Molekülen Wasser versetzten Doppelsalz wieder die beiden linksstehenden Einzelsalze.

Dieser Fall ist also ganz analog der Racematbildung aus ihren beiden einzelnen Bestandtheilen dem Rechts- und Linkstartrat bei 27°.

Es sei jedoch auf einen eigenthümlichen Unterschied zwischen den beiden Erscheinungen hingewiesen. Doppelsalze, wie der Astrakanit, besitzen die Eigenthümlichkeit bei der Umwandlungstemperatur vom Wasser partiell zersetzt zu werden und von da ab bis zu einer zweiten Grenztemperatur kann man keine gesättigte Lösung des Doppelsalzes allein herstellen. Dieses „Umwandlungsintervall" geht beim Astrakanit z. B. von 21° — 25·5°. Innerhalb desselben bewirkt die geringste Wassermenge eine Auscheidung von Glaubersalz.

Die Erklärung dieser Thatsache beruht auf der verschiedenen Löslichkeit beider Componenten, wobei wir wegen der Details auf die unten angegebenen Quellen[2]) verweisen. Beim Racemat hingegen, wo beide Bestandtheile (die Tartrate) gegenüber inactiven Körpern identische Eigenschaften, also auch vollkommen gleiche Löslichkeiten im Wasser besitzen, ist kein

---

[1]) Van't Hoff: und van Deventer. Berl. Ber. XIX, 2142, Zeitschrift für physik. Chemie I. 165, 227; Bakhuis Roozeboom: Rec. trav. chim. Pays. Bas. VI, 36, 91, 137. Zeitschr. für physik. Chemie II, 336.

[2]) Meyerhoffer: Zeitschrift für physik. Chemie V, 111.

Umwandlungsintervall vorhanden. Man kennt also keine Temperatur, bei der das Racemat (oder eine andere traubensäurige Verbindung) in Berührung mit Wasser den einen Bestandtheil ausscheidet und sofort oberhalb der Umwandlungstemperatur (27°) ist eine gesättigte Lösung des Racemates herstellbar.

Fügen wir hinzu, dass spätere Untersuchungen von Wyrouboff[1]) die Existenz eines solchen Umwandlungspunktes auch bei anderen Racematen voraussehen lassen. So z. B. lässt dieselbe Lösung, je nachdem man oberhalb oder unterhalb 3° arbeitet, die Natriumkaliumtartrate oder das entsprechende Racemat krystallisiren. Bei dieser Temperatur würde daher das Racemat gespalten werden, wenn man es mit der nothwendigen Menge Krystallisationswasser erhitzt.

Diese dritte Methode der Spaltung ist allein bei der Traubensäure mit Erfolg angewandt worden. Man hat indessen beobachtet,[2]) dass inactives Asparagin, welches durch die Einwirkung von Ammoniak auf Maleïnsäure- oder Fumarsäureäther erhalten worden ist, in hemiedrischen enantiomorphen Formen krystallisirt, von denen beide Arten in gleichen Mengen anwesend sind.

Da das Resultat des Zusammenbringens zweier entgegengesetzten Activen verschieden ist, je nachdem unterhalb oder oberhalb der Umwandlungstemperatur gearbeitet wird, wodurch einerseits eine Mischung andererseits eine Verbindung entsteht, so verhalten sich im Allgemeinen die activen Verbindungen bei bestimmter (gewöhnlicher) Temperatur verschieden. Sie gehören zwei Kategorieen an. Einerseits entsteht ein inactives Product, das, ausgenommen optische Eigenschaften, den ursprünglichen Körpern vollkommen gleich ist in Bezug auf Schmelzpunkt, Siedepunkt, specifisches Gewicht und auch in chemischer Hinsicht; andererseits zeigt

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) IX, 221.

[2]) Körner u. Menozzi: Berl. Ber. XXI, Ref. 87.

sich das Product des Zusammenbringens grundverschieden. Die merkwürdigsten Beispiele dieses Verhaltens sind wohl durch Wallach's[1]) Versuche in der *Terpenreihe* zu Tage getreten, indem z. B. + und — *Limonententetrabromid* (Schm. 104°) ein ganz verschiedenes Dipententetrabromid (Schm. 102°) liefern, während + und — *Phellandrennitrit* bei gleicher Behandlung ein fast vollkommen ähnliches inactives Product geben, also offenbar zu einer einfachen Mischung zusammentreten. Es sei hinzugefügt, dass die im ersten Fall dargestellte Verbindung bei Lösung zerfällt, und also kein doppeltes Moleculargewicht zeigt; dasselbe ist ebenfalls bei Traubensäure,[2]) inactiver Aepfelsäure u. s. w. nachgewiesen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCXXVII, 301.
[2]) Raoult: Zeitschr. für phys. Chemie.

Viertes Capitel.

Numerischer Werth des Drehvermögens.

In neuester Zeit hat die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms eine bemerkenswerthe Erweiterung erfahren. Die im ersten Capitel aufgezählten Fälle beweisen, dass asymmetrisches Atom und Drehvermögen immer nebeneinander auftreten, so dass das eine als nothwendige und hinreichende Bedingung des anderen erscheint. Es ist nun Guye[4]) gelungen, durch folgende Betrachtungen über das Wesen der Asymmetrie den Zusammenhang beider obiger Erscheinungen mit Maass und Zahl darzustellen.

Ein regelmässiges Tetraëder hat sechs Symmetrieebenen. Dieselben schneiden sich in einem Punkte, dem Schwerpunkte. Falls nun in den Ecken dieses Tetraëders verschiedene Massen oder Gewichte vorhanden sind, weicht der Schwerpunkt von der eben bezeichneten Lage ab; die Grösse dieser Abweichung wird von Guye zur Bestimmung der Asymmetrie gewählt und zwar derart, dass das Product der sechs Distanzen vom Schwerpunkt zu den ursprünglichen Symmetrieebenen als Maass dient und als „Asymetrieprodukt" bezeichnet wird:

$$P = d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6$$

Offenbar genügt diese Function der Hauptbedingung, dass sie bei Gleichheit zweier Gruppen Null wird, indem dadurch ein der d-Werthe verschwindet. Inwieweit das Gewicht der betreffenden Gruppen thatsächlich maassgebend auch für

[4]) Compt. rend. CX, 744, ausführlicher: Étude sur la dissymétrie moléculaire. Thèse Paris 1891.

die Grösse des Drehvermögens ist, haben nachfolgende Beobachtungen Guye's gezeigt, deren Anwendung vielleicht vereinfacht wird, falls die obigen Distanzen durch die denselben bedingenden Differenzen der Gruppengewichte g_1 g_2 g_3 und g_4 ersetzt werden, also:

$$P = (g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4).$$

In qualitativer Hinsicht führt dieser Ausdruck zu denselben Ergebnissen. Deutlich zeigt sich auch hier, dass Gleichheit zweier Gruppen P Null macht; ebenso, dass Umtausch deren zwei das Zeichen von P umändert unter Beibehalt dessen Grösse. In dritter Linie, und das ist das neue Ergebnis der von Guye eingeführten Auffassung, bei Aenderung der Gruppengewichte lässt sich einiges über diejenige des Drehvermögens voraussagen. Haben wir:

$$g_1 > g_2 > g_3 > g_4$$

so wird:

1. Mit Steigen und Fallen vom Gewicht der grössten Gruppe g_1 wird das Drehvermögen ebenso steigen und fallen bis es Null wird bei $g_1 = g_2$, um danach sein Zeichen abzuändern.

2. Mit Steigen und Fallen vom Gewicht der kleinsten Gruppe g_4 wird die Activität in umgekehrtem Sinne sich abändern, um ebenfalls bei $g_3 = g_4$ Null zu werden und dann umzukehren.

3. Aendert sich g_2 oder g_3, so lässt sich nur sagen, dass unter Nullwerden ein Zeichenumkehr eintreten wird, sobald Gleichheit mit einer anderen Gruppe eintritt und überschritten wird.

Sofort erhebt sich der Einwand, dass beim asymmetrischen Kohlenstoff, falls nur zwei der verschiedenen Gruppen gleiches Gewicht haben, die Activität verschwinden muss. Drei derartige Fälle sind von Guye untersucht:

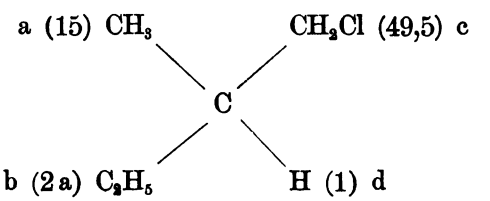
Amylaldehyd $(C_2H_5)(CH_3)CH(COH)$

wo $C_2H_5 = COH = 29$

diacethylweinsaures Methyl $(CO_2CH_3)\ (CH_3COO)_2\ C\,H(OC_2H_3O)$
wo $CO_2CH_3 = OC_2H_3O = 59$
Uramidosuccinamid [1]) $CO_2HCH_2\ C\,H(NHCONH_2)\ CONH_2$
wo $CH_2CO_2H = NHCONH_2 = 59$,

die betreffenden Körper zeigten sich bestimmt als activ und so ist dann auch Guye der Meinung, dass nicht allein das Gewicht, sondern auch die interatomistische Distanz, wofür vielleicht das Atomvolum als Maass dienen kann, eine Rolle spielt. Jedoch erhällt aus dem gesammelten Material genügend, dass die Gewichte der betreffenden Gruppen im angedeuteten Sinne eine Hauptrolle spielen.

Zum Beweise seiner Sätze ging Guye [2]) vom activen Amylchlorid



aus, bei dem die Gruppe CH_2Cl (Gewicht: 49,5) die grösste ist. Indem er die Gruppe CH_2Cl durch verschiedene andere Gruppen substituirte, doch so, dass dieselben im Vergleiche mit den drei anderen (H, CH_3 und C_2H_5) immer die grössere Masse besassen, erhielt er 43 verschiedene Verbindungen, welche sämmtlich rechtsdrehend, also vom gleichen Zeichen wie das Amylchlorid selbst, waren. Wenn man annehmen dürfte, dass die vier mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen in den Tetraëderecken concentrirt wären, so müsste eine Substitution, welche eine Vergrösserung der Gruppe CH_2Cl hervorruft, auch das Drehvermögen ver-

[1]) Dieser Körper hat jedoch, als Asparaginderivat, wahrscheinlich die Constitution: $CONH_2\ CH_2\ C\,H\ (NHCONH_2)\ CO_2H$.

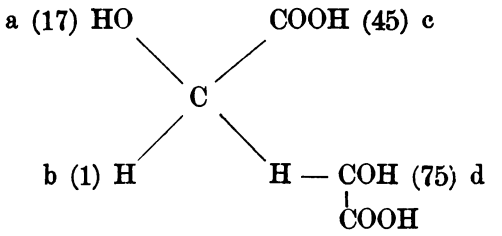
[2]) Thèse, pag. 35.

grössern und umgekehrt. Dies ist nun wieder im Allgemeinen namentlich bei analogen Verbindungen der Fall, hingegen finden sich aber auch Abweichungen, welche wie obige wahrscheinlich machen, dass die Gruppen nicht in obigen Punkten vereinigt wirken.

Beispielsweise ist die Ablenkung für den D-Strahl α_D für das *Amylchlorid* H + 1° 6′. Tritt an Stelle des Chlors das schwere Brom resp. Jod ein, so steigen die Ablenkungen auf 4° 24′ resp. 8° 20′ an. Wird hingegen das Chlor durch die etwas leichtere Cyangruppe ersetzt, so geht auch das Drehungsvermögen auf 1° 16′ hinunter. Bei der *Capronsäure* ist $\alpha_D = 3° 20'$, also zwischen den entsprechenden Grössen für das Chlorid (1° 6′) und für das Bromid 4° 24′ wie auch das Atomgewicht der COOH-Gruppe (45) zwischen den Atomgewichten der beiden Halogene (35·5 und 80) liegt.

Beim Ersatz der Gruppe CH_2CN (α_D = 1° 16′) durch CH_2SH fällt im Gegentheil die Ablenkung auf α_D = 0,47° obwohl das Atomgewicht der Gruppe von 40 auf 47 gestiegen ist. Beim *Methylamyloxyd,* bei dem also unsere Gruppe zu $CH_2 . O . CH_3$ mit dem Atomgewicht 45 geworden ist, beträgt α_D = 0 . 7°. Treten nun aber statt des Methyls schwerere Gruppen ein, so zeigt sich statt der steigenden sogar eine fallende Tendenz und das *Amyloxyd* mit der Gruppe $CH_2 . O . C_5H_{11}$ (Atomgewicht 101) hat α_D = 0,22°.

Aus den anderen von Guye untersuchten Verbindungen wollen wir noch die Derivate der *Weinsäure* [1]) erwähnen.



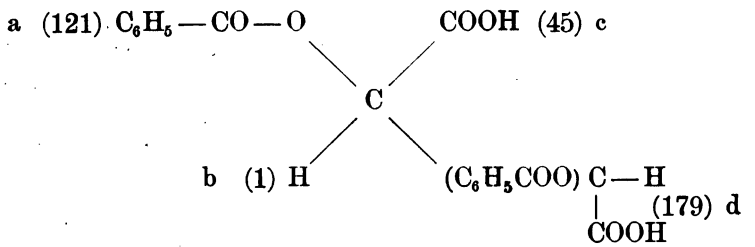
[1]) Guye loc. cit. pag. 57.

In den Ersteren derselben werden die H der beiden COOH-Gruppen durch Alkyle ersetzt, also die beiden grössten Gruppen noch mehr beschwert. Demnach steigt auch das Drehvermögen an.

	α_D für 20° C
Weinsäure	
Methylester	+ 2,14
Aethylester	7,16
Propylester	12,44
Isopropylester	14,89
Isobutylester	19,87 (bei 100° C).

(Diese Werthe rühren von Pictet her.)

Werden in der Weinsäure die Wasserstoffatome der beiden OH-Gruppen durch das Benzoylradical ersetzt, so entsteht die *Dibenzoylweinsäure*:



Mit der Weinsäure verglichen ist die eine Gruppe d (179) noch immer die überwiegendste geblieben. Die COOH-Gruppe C (145) hingegen hat jetzt ihren zweiten Rang an die Gruppe a (121) abgetreten, sodass auch das Kohlenstoffatom auf die andere Seite der von diesen beiden Gruppen beeinflusste Symmetrieebene gerückt ist. Das Asymmetrieproduct hat somit sein Zeichen gewechselt und in der That ist die Dibenzoylweinsäure linksdrehend:

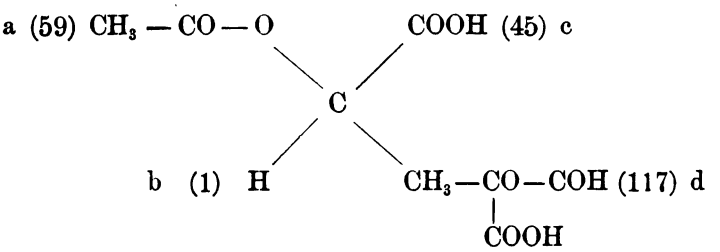
$$\alpha_D = - 117{,}68.$$

Durch Einführung von immer höheren Alkylradicalen in die beiden COOH Gruppen nähert sich nun die jetzige c-Gruppe 45 mehr und mehr der a-Gruppe 121. Demgemäss nimmt auch das Drehungsvermögen ab:

	α_D
Methylester der *Dibenzoylweinsäure*	= — 88,78
Aethylester „ „	= — 60,02
Isobutylester „ „	= — 41,95.

Bei noch höheren Alkylen wird wahrscheinlich wieder Rechtsdrehung eintreten.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die *Diacetylweinsäure*



Verglichen mit der Weinsäure hat auch hier der Uebertritt des Schwerpunktes auf die andere Seite einer Symmetrieebene stattgefunden und das Drehungsvermögen muss sein Zeichen geändert haben.

In der That ist für *Diacetylweinsäure* $\alpha_D = -23{,}14$. Bei den Estern dieser Säure tritt früher als bei den vorhergehenden Compensirung der substituirten Gruppe a (59) ein und das Drehungsvermögen geht mit steigenden Alkylen durch 0 in Rechtsdrehung über:

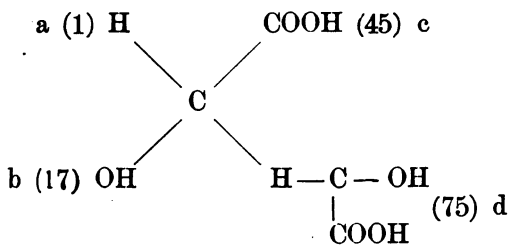
	α_D
Methylester der *Diacetylweinsäure*	= — 14,29
Aethylester „ „	= + 1,02
Propylester „ „	= + 6,52
Isobutylester „ „	= + 10,29.

Beim Methylester, wie oben bemerkt, beträgt die Masse der Gruppe c ($CO—O—CH_3$) 59 also ebensoviel als der acetylirten Gruppe a ($CH_3—CO—O$) und dennoch besteht Activität.

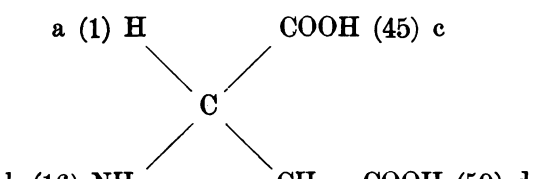
Durch Reduction der Linksweinsäure mittelst Jodwasserstoff entsteht eine Aepfelsäure die, wie Guye[1]) nachwies, in indifferenten Lösungsmitteln linksdrehend ist.

Durch andere einfache Reactionen entstehen aus der Aepfelsäure die ebenfalls linksdrehende *Asparaginsäure* und *Asparagin.*

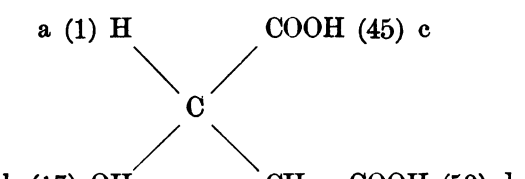
Für diese Beibehaltung des Sinnes der Ablenkung findet man wieder in den Massen der Gruppen eine einleuchtende Erklärung;



Linksweinsäure

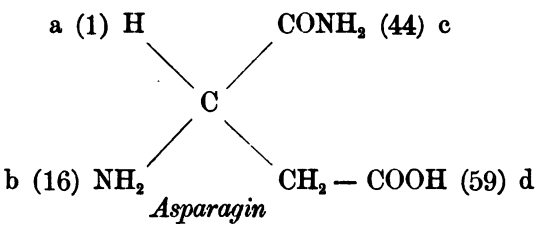


Asparaginsäure



Linksäpfelsäure

[1]) Loc. cit. pag. 69.



Asparagin

Wie man sich aus den Zahlenwerthen der vier Gruppen a b c d überzeugt, behalten dieselben in allen vier Verbindungen ihren Rang, sodass auch der Schwerpunkt stets auf derselben Seite der Symmetrieebenen bleibt.

Die in pag. 32 behandelte Frage ob Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms genügt, um optische Activität zu erzeugen, erhält durch die angeführten Betrachtungen und Versuche eine neue Beleuchtung. Wenn nach den obigen Beispielen auch bei zwei gleichen Massen wegen der relativen Entfernungen der Atome in der Molekel Activität eintreten kann, so müssen andrerseits Fälle vorhanden sein, in denen die Verschiedenheit der Massen durch jene Atomabstände gerade ausgeglichen wird, sodass trotz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms praktisch keine Drehung vorhanden zu sein braucht. Dann aber wird wohl durch jegliche Änderung der Temperatur oder des Lösungsmittels, oder durch irgend eine Substitution (bei der die Asymmetrie erhalten bleibt) Drehvermögen erzeugt werden.

Das Mitgetheilte zeigt genügend, dass die Grösse der gebundenen Gruppen für die optische Activität auch in quantitativer Hinsicht in hohem Grade bestimmend ist. Wie sind dann jedoch die Ergebnisse von Landolt[1]) und Oudemans[2]) zu deuten, aus denen hervorgeht, dass in wässeriger Lösung sämmtliche weinsaure Salze gleich stark drehen, eine Thatsache, die bei den Salzen einer jeden activen Säure und

[1]) Das optische Drehungsvermögen.

[2]) Versl. Akad Wetensch. Amsterdam 3, 408, 1885.

eines jeden Alkaloids wiedergefunden wurde und deshalb von Oudemans als Gesetz formulirt worden ist? Sehr auffallend zeigt sich dieser Befund, indem man bei der Weinsäure z. B. den Umtausch von Methyl in Butyl statt des Carboxylwasserstoffs eine Drehungsänderung von 2,14 auf 19,87 veranlassen sieht, während Lithium statt Rubidium, welche bedeutend mehr im Gewicht differiren, keinen Unterschied bewirkt. Überlegen wir, dass aus zahlreichen Gründen keine Rede von einfacher Spaltung in Säure und Basis vorliegen kann, so liegt nur Arrhenius' Auffassung elektrolytischer Dissociation als den Thatsachen entsprechend vor. Weinsäure ist in seinen Salzen bei Lösung in Wasser Elektrolyt und unabhängig vom Metall kommt demnach, die Drehung veranlassend, dasselbe Jon CO_2 (*C* HOH) CO_2 zur Geltung, wodurch der Gegensatz zwischen Guye's und Oudemans' Sätzen verschwindet.

Fünftes Capitel.

Die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen.

---

1. Darlegung der Grundidee.

Historisches.

Wir haben uns bisher auf Körper mit sogenannter einfacher Bindung also auf die gesättigten Verbindungen beschränkt. Wir wollen nun unsere Aufmerksamkeit auf die nicht gesättigten Körper richten, unter denen diejenigen eine besondere Rolle spielen werden, welche sogenannte doppelte Bindung des Kohlenstoffs besitzen. Es handelt sich also um einen complicirteren Fall als vorher. Da nämlich die gesättigten Verbindungen Derivate des Sumpfgases CH_4 sind, so hängt bei ihnen alles von der relativen Stellung von 5 Atomen ab, während bei den nun folgenden Verbindungen, den Derivaten des Aethylens C_2H_4, sich diese Zahl auf 6 erhöht.

Der schwierigen Natur dieses Problems gemäss blieb auch dessen Lösung zurück. Dies zeigt sich einestheils in der ursprünglichen Fassung der Grundidee, welche in Betreff des asymmetrischen Kohlenstoffatoms abgerundet und mit sich in Uebereinstimmung, in Bezug auf die nicht gesättigten Körper gewisse Zweifel und Meinungsverschiedenheiten aufwies, wie man in der Folge sehen wird. Da andererseits die experimentelle Verificirung viel mehr Schwierigkeiten bot, so muss zugestanden werden, dass es wesentlich die Unter-

suchungen von Wislicenus[1]) waren, welche eine theilweise Lösung dieser Frage bewirkten.

Erwähnt sei, dass Le Bel und ich, anfangs in einer etwas verschiedenen Weise die Sache betrachteten. Während Le Bel[2]) das Resultat späterer Untersuchungen abwarten wollte, um zu entscheiden, ob die vier an zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome haftenden Gruppen sich in einer Ebene befinden oder nicht, ging meine Auffassung[3]) sogleich dahin, dass sie es in der That wären. Einige Jahre später, sprach sich Le Bel[4]) auf Grund der Untersuchungen von Kékulé und Anschütz in demselben Sinne aus, so dass unsere Vorstellungen schliesslich vollständig übereinstimmten, wiewohl wir auf verschiedenen Wegen dahingelangt waren.

Relative Stellung der an die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome haftenden Gruppen.

Die Grundidee, dass die vier an den Kohlenstoff gebundenen Gruppen die Ecken eines Tetraëders einnehmen, verlangt in ihrer Anwendung auf den doppelt gebundenen Kohlenstoff eine klare Vorstellung über die Natur dieser Bindung. Diesbezüglich nehmen wir an, dass die relative Stellung der beiden verbundenen Tetraëder, derjenigen entspricht, welche wir im Falle einer einfachen Verbindung vorausgesetzt haben, wobei jedoch zwei Ecken eines Tetraëders jetzt die Rolle spielen, welche früher einem einzigen vorbehalten war. Mit Rücksicht auf die heutzutage von jedermann angenommene Gleichheit der Kohlenstoffaffinitäten, muss ferner jede der beiden Tetraëderecken in dem Verbindungsacte eine vollständig identische Rolle spielen. Um nun die Gruppirung herzustellen, welche dieser Anschauungsweise entspringt, wollen wir diejenige relative Stellung der Tetraëder suchen,

---

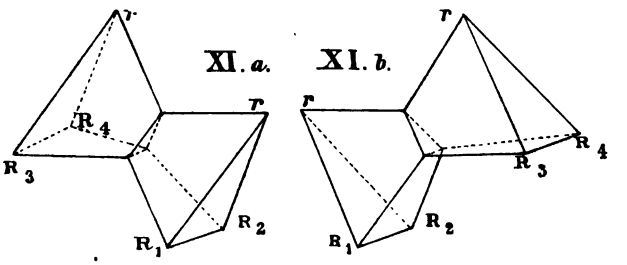
[1]) Abhandl. der königl. Sächs. Ges. 1887.

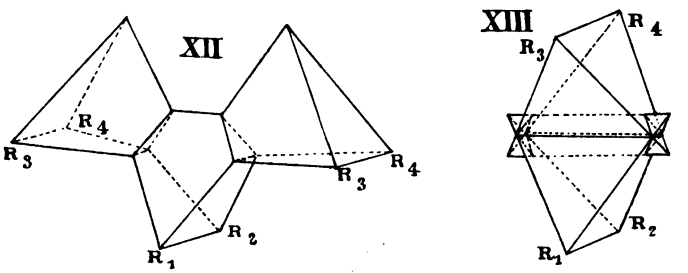
[2]) Dix années dans l'historie d'une théorie pag. 11.

[3]) Ebendaselbst pag. 15.

[4]) Bull. soc. chim. XXXVII, 300.

welche in der Mitte liegt, zwischen den beiden Fällen von einfacher Bindung, bei denen das eine respective das andere Eckenpaar in der Verbindung auftritt. Betrachten wir nämlich eine Verbindung $CR_1R_2r\,CR_3R_4r$ und stellen wir sie auf die zwei verschiedene Weisen dar, welche erhalten werden, wenn man der Gruppe CR_1R_2 die gleiche Stellung lässt, ihr aber die Gruppen r und CR_3R_4r auf zwei verschiedene Weise anheftet, wie es die Fig. XI a und b andeuten.





Gehen wir jetzt zur nicht gesättigten Verbindung $CR_1R_2 = CR_3R_4$ über, so handelt es sich darum, die beiden Gruppen r zu entfernen und CR_3R_4 eine Mittelstellung zwischen den beiden beschriebenen Fällen einzuräumen. Man übersieht dieselbe leicht, wenn man diese beiden Fälle in eine einzige Figur vereinigt Fig. XII. In der That gelangt man dadurch zur von Fig. XIII dargestellten intermediären Stellung in welcher die Gruppen R_3 und R_4 mit R_1 und R_2 in derselben Ebene liegen, in Bezug auf welche die beiden durch Fig. XII dargestellten Stellungen symmetrisch sind.

Graphische Darstellung.

Der beschriebene Zustand kann auf eine ungemein einfache Weise dargestellt werden, wenn man sich nämlich der gewöhnlichen Notation $C(R_1R_2)\ C(R_3R_4)$ bedient, und der Reihenfolge in den Gruppen R_1R_2 und R_3R_4 eine reale Bedeutung beilegt.

Vorhersehung von Isomeriefällen.

Neben der eben beschriebenen relativen Stellung der vier Gruppen $R_1R_2R_3R_4$, gibt es eine zweite, welche ebenfalls den gegebenen Bedingungen genügt und welche dennoch nicht mit der ersteren identisch ist. Mit einem Worte die Gruppen R_1 und R_2 können in einer Ebene mit R_3 und R_4 liegen, jedes an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, wie im ersten Fall, mit dem Unterschiede jedoch, dass R_1 sich gegenüber R_4 und R_3 sich gegenüber R_3 befindet wie es das Symbol $C(R_1R_3)\ C(R_4R_3)$ andeutet.

Folglich muss hier eine Isomerie vorhergesehen werden, welche die alten Formeln nicht vermuthen konnten, und es ist klar, dass diese Isomerie desgleichen in allen den Fällen erwartet werden muss, in welchen die an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen R_1R_2 und R_3R_4 verschieden sind, einerlei ob zwischen den an verschiedene Atome gebundenen Gruppen Gleichheit herrscht oder nicht, so dass beispielsweise der Fall $CR_1R_2\,CR_1R_4$ dieselbe Isomerie vorhersehen lässt.

Bestätigung der Grundidee.

Allgemeiner Charakter der bei doppelter Kohlenstoffbindung vorherzusehenden Isomerie.

Es gilt zunächst die Natur dieser Isomerie hervortreten zu lassen, weil man von diesem Gesichtspunkte aus, einen markanten Unterschied zwischen der neuen Isomerie und der-

jenigen zu erwarten hat, welche von der Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms herrührt. Nach der angedeuteten Auffassung gibt es nämlich hier in der Atomstructur weder Dissymetrie noch Enantiomorphie, so dass man also weder das Rotationsvermögen mit in beiden Fällen entgegengesetztem Zeichen annehmen darf, noch auch die eigenthümliche hemiëdrische Krystallform, welche diese optische Eigenthümlichkeit begleitet; wie wir auch sehen werden, fehlen diese beiden Eigenschaften gänzlich. Wenn aber diese unterscheidenden Merkmale sich nicht darbieten, so darf im Gegentheile auf einen tiefgehenden Unterschied in den anderen Eigenschaften der beiden Isomeren gerechnet werden. Während in dieser Beziehung bei den beiden im entgegengesetzten Sinne activen Isomeren eine vollständige Identität herrschte, welche in vollster Uebereinstimmung mit der in ihren Molekülen vermutheten Gleichheit der Dimensionen war, so muss aus eben demselben Grunde jene Identität hier fehlen, weil man einerseits eine Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften im Allgemeinen wie im Schmelzpunkt, im specifischen Gewicht, in der Krystallform, in der Löslichkeit u. s. w. anzunehmen hat, während andererseits auch auf einen Unterschied in chemischer Hinsicht d. h. in der Stabilität, in der Bildungswärme, u. s. w. gerechnet werden muss.

Bemerken wir, dass diese Verschiedenheit in allen Eigenschaften, obgleich von der Theorie vorhergesehen zum grossen Theile die Hindernisse erklärt, welche dieselbe in Bezug auf die nichtgesättigten Körper zu überwinden hatte. Während nähmlich die das asymmetrische Kohlenstoffatom begleitende Isomerie sich der Erklärung mit Hilfe verschiedener Structurformeln vollständig entzieht und ein solcher Versuch bereits in sich selbst sein Urtheil trägt, ist hier der Stand der Dinge ein anderer. Die Natur dieser Isomerie schliesst durchaus keinen Erklärungsversuch mit Hilfe der alten Structurformeln aus. Auch hat es an solchen Versuchen nicht gefehlt. Im Gegentheile haben mehrere Chemiker eifrig solche An-

sichten verfochten,[1]) bis bald der Eine oder der Andere nach eingehendem Studium der betreffenden Isomeren dieselbe für unhaltbar erklärten.[2]) Ein solches Geständnis tritt in dem Ausdruck „Alloïsomerie" hervor, welchen Michael[2]) eingeführt hat, um die unerklärliche Isomerie zu benennen, welche auch nach ihm gewöhnlich die Gruppirung CR_1R_2 CR_3R_4 begleitet. Von da bis zur einfachen von uns gebotenen Erklärung ist nur ein Schritt, welcher durch die angeführte Arbeit von Wislicenus leicht, wo nicht nothwendig, gemacht worden ist.

Unerklärliche Isomeriefälle, welche die Formel CR_1R_2 CR_3R_4 begleiten.

Um die neuen Beweise hervorzuheben, welche zu Gunsten der hier entwickelten Ansichten seit deren Entstehung geliefert worden sind, werden wir durch ein Asterisk (*) jene beweisenden Isomeriefälle bezeichnen, welche bereits in unserer ursprünglichen Liste enthalten waren. Soweit es der Rahmen dieser Arbeit gestattet, werden wir die Gründe anführen, welche eine Erklärung der angedeuteten Isomerie durch eine Verschiedenheit ihrer Constitutionsformeln nach der alten Auffassung unmöglich macht und um jede Parteilichkeit zu vermeiden, werden wir so weit als möglich, die von Anderen vorgebrachten Beweisführungen mittheilen. Ueberblicken wir nun die wichtigsten Fälle nach Gruppen geordnet:

A. Derivate von nicht gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die isomeren *Monochlorpropylene* $CH_3CH{=}CHCl$, welche von Wislicenus[3]) durch Erhitzen der wässerigen Lösun-

[1]) Man sehe die Arbeiten von Fittig u. seinen Schülern über die ungesättigten Säuren; Erlenmeyer, Berl. Ber. XIX, 1936. Anschütz. Ann. Chem. Pharm CCXXXIX, 164.

[2]) Friedrich Ann. Chem. Pharm. CCXIX, 362; Beilstein, Berl. Ber. XVII, 2262; Michael Berl. Ber. XIX, 1378, 1381; XX, 550 etc.; Berl. Ber. XV, 16. Ann. Chem. Pharm. CXVIII. 249.

[3]) Berl. Ber. XX 1008.

gen der Isomeren α β Dichlorbuttersäuren, erhalten worden sind.

Die isomeren *Pseudobutylenbromide* $CH_3CBr = CHCH_3$, dargestellt von Wislicenus.[1])

Die Isomeren *Crotonylendibromide* $CHBr=CBrCH_2CH_3$, dargestellt von Wislicenus[1]) und die beiden *Bromide* von Faworsky[1]) $CH_3CBr = CBrCH_3$.

Die isomeren *Tolandichloride* $C_6H_5CCl = CClC_6H_5$, von denen das eine durch Zinin,[2]) mittelst Behandlung des Tolantetrachlorids mit Zink, das andere von Limpricht und Schwanert,[3]) durch Einwirkenlassen von Phosphorpentachlorid auf Benzil dargestellt worden ist. Seitdem sind mehrere verschiedene Wege angegeben worden diese beiden Körper zu erhalten.[4])

Die isomeren *Tolandibromide* $C_6H_5CBr = CBrC_6H_5$, welche von Limpricht und Schwanert[3]) durch Behandlung des Tolans mit Brom dargestellt wurden.

Die isomeren *Orthodinitrostilbene* $(C_6H_4NO_2)\ CH = CH\ (C_6H_4NO_2)$.[5])

Wahrscheinlich gehört hieher:

Apiol und *Isapiol* $(C_9H_9O_4)\ CH = CHCH_3$[6]) und die isomeren *Anethole* $C_6H_4OCH_3)\ CH = CHCH_3$ (Beilstein).

Vielleicht gehören auch noch hierher:

α und β *Hydropiperinsäure* $(C_7H_5O_2)\ CH=CHC_2H_4CO_2H$[7]),

sowie die isomeren *Benzallävulinsäuren* $C_6H_5C(H) = C(COCH_3)\ CH_2CO_2H$[8])

---

[1]) Abhandl. Königl. Sächs. Ges. 1887, 77. Faworsky, Journ. f. pr. Chem. 1890, 149.

[2]) Berl. Ber. IV, 288.

[3]) Berl. Ber. IV, 379.

[4]) Liebermann u. Homeyer: Berl. Ber. XII, 1971; Hanhart: XV, 898; Onufrowicz: XVII 833, Lachowicz: 1165. Blank: Ann. Chem. Pharm. CCXLVIII, 20.

[5]) Bischoff: Berl. Ber. XXI, 2073.

[6]) Ciamician: Berl. Ber. XXI. 1621.

[7]) Fittig u. Buri: Ann. Chem. Pharm. CCXVI, 171.

[8]) Erdmann: Ann. Chem. Pharm. CCLVIII, 130.

B. Einbasische nicht gesättigte Säuren und ihre Derivate (Acrylsäurereihe).

Die isomeren β-*Bromacrylsäuren* $CHBr = CHCO_2H$.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass von den beiden in diesem Falle vorauszusehenden Isomeren die eine durch Reduction der Tribrommilchsäure, die andere durch Einwirkenlassen der Brommwasserstoffsäure auf Propiolsäure dargestellt worden ist. Dies ist einer der Michael'schen „Alloïsomerie"-Fälle. [1])

Die isomeren β-*Jodacrylsäuren* $CHJ = CHCO_2H$.

Dieselben müssen neben den vorhergehenden Verbindungen citirt werden. Stolz [2]) beobachtete diese „physikalische Isomerie" im Additionsproduct von Jodwasserstoffsäure an Propiolsäure, welches Product sich beim Erhitzen in einer Ligroinlösung in seine Isomere verwandelt.

Croton- und Isocrotonsäure $CH_3CH = CHCO_2H$.*) Zu den Beweisen, welche schon früher zur Annahme gleicher Constitution dieser beiden Verbindungen führte, ist seitdem die Entdeckung der *Vinylessigsäure* [3]) $CH_2 = CHCH_2CO_2H$ hinzugetreten, welche sich vollständig verschieden von der Isocrotonsäure zeigte, für welche diese letztere Constitutionsformel aus Mangel an etwas Besserem vorgeschlagen worden war.

β-*Chlor- und* β-*Isochlorcrotonsäuren* $CH_3CCl = CHCO_2H$.*) Seitdem wir die gleiche Constitution bei den Säuren Geuthers angenommen haben, ist diese Annahme durch die Versuche von Friedrich [4]) bestärkt und von Michael [5]) angenommen worden.

---

[1]) Berl. Ber. XIX, 1385.

[2]) Berl. Ber. XIX, 542.

[3]) Fittig u. Roeder: Berl. Ber. XVI, 2592. Vergl. einen neuen Beweis für die Structuridentität, Melikoff u. Petrenko-Kritschenko: Ann. Chem. Pharm. CCLXVI, 358.

[4]) Ann. Chem. Pharm. CCXIX, 362.

[5]) Berl. Ber. XIX, 1384.

α-Chlor und α-Isochlorcrotonsäure $CH_3CH = CClCO_2H$. Wislicenus[1]) erhielt diese Isomeren durch Einwirkenlassen von Kalilauge auf das Additionsproduct von Chlor mit Isocroton- und Crotonsäure.

α- und β-Brom- und Isobromcrotonsäure. Hier liegt ganz derselbe Fall wie bei den chlorirten Verbindungen vor. Michael und Browne[2]) kündigten an zwei β-Säuren von der Constitution $CH_3 CBr = CH CO_2H$ erhalten zu haben. Kurz darauf fügten sie eine dritte[3]) hinzu, die der Formel $CH_3 CH = CBr CO_2H$ entsprach und später wurde eine Isomere von derselben Constitution von Langbein[4]) dargestellt.

Die isomeren *β-Thioaethyl- und Thiophenylcrotonsäuren,* durch Behandlung der β-Chlor- und β-Isochlorcrotonsäure mit den Natriumderivaten der Aethyl und Phenylmercaptane erhalten,[5]) gehören ebenfalls in diese Liste.

Die *Brom- und Isobrommetacrylsäure* $CHBr-C(CH_3)CO_2H$. Dieselben wurden durch Behandlung der Citra- respective Mesadibrompyroweinsäure mit Aetzkali dargestellt.[6])

Tiglin- und Angelicasäure $CH_3 CH = C(CH_3)CO_2H$. Diese Verbindungen, deren Reduction die gleiche Methylaethylessigsäure gibt[7]) und welche durch Behandlung mit Kalilauge sowie mit Permanganat[8]) identische Producte nämlich Essigsäure und Propionsäure, resp. Aldehyd und Kohlensäure liefern und deren eine sich in die andere durch blosses Erhitzen verwandelt, entsprechen aller Wahrscheinlichkeit nach derselben obigen Constitutionsformel. Gleiches gilt für die höheren Homologe:

---

[1]) Berl. Ber. XX, 1008.
[2]) Berl. Ber. XIX, 1384.
[3]) Journ. für prakt. Chem. XXXV, 257.
[4]) Berl. Ber. XX, 1010.
[5]) Autenrieth: Berl. Ber. XX. 1531.
[6]) Fittig u. Krusemark: Ann. Chem. Pharm. CVI, 16.
[7]) Schmidt: Ann. Chem. Pharm. CCVIII, 249.
[8]) Beilstein u. Wiegand: Berl. Ber. XVII, 2262.

Hydro- und Isohydrosorbinsäure:[1]) $C_3H_7CH=CHCO_2H$.
*Hypogä- und Gaïdinsäure:**) $CH_3CH=CH(C_{13}H_{25}O_2)$.
Oleïn- und Elaïdinsäure: $CH_3CH=CH(C_{16}H_{29}O_2)$.
Eruca- und Brassidinsäure: $CH_3CH=CH(C_{19}H_{37}O_2)$.

Bei beiden letzteren Säuren hat Holt[2]) neuerdings nachgewiesen, dass aus dem Bihalogenadditionsproduct der einen Säure durch Halogenwasserstoffentziehung das Monohalogensubstitutionsproduct der anderen Säure entsteht. Umlagerungen sind nach ihm hierbei ausgeschlossen.

C. Einbasische nicht gesättigte Säuren und deren Derivate (Zimmtsäurereihe).

Die Entdeckung der *Isozimmtsäure* durch Liebermann[3]) bildet eine willkommene Bestätigung unserer auf Grund der bekannten Bromzimmtsäuren aufgestellten Vermuthung.

Während die bisherige Theorie nur zwei *Bromzimmtsäuren* vorhersieht, welche respective durch die Formeln $C_6H_5CBr=CHCO_2H$ und $C_6H_5CH=CBrCO_2H$ ausgedrückt werden, muss man auf Grund unserer Vorstellungen vier Isomere annehmen, indem jede der obigen Formeln zwei verschiedene mögliche Stellungen einschliesst. Während nun die beiden von Glaser dargestellten Isomeren bereits beim Entstehen dieser Theorie bekannt waren, haben die nachträglichen Untersuchungen von Erlenmeyer und Stockmayer,[4]) sowie die von Michael[5]) auch die beiden andern verlangten Körper kennen gelehrt.

Bemerken wir noch, dass das *Nitroderivat des Styrols* $C_6H_5CH=CHNO_2$, welches in seiner Formel mit der Zimmtsäure übereinstimmt und nach unserer Ansicht ebenfalls die Möglichkeit einer Isomerie gewährt, sich in ein isomeres

---

[1]) Fittig: Ann. Chem. Pharm. CCLI. Berl. Ber. XV, 618.
[2]) Berl. Ber. XXIV, 4126.
[3]) Berl. Ber. XXIII, 141.
[4]) Berl. Ber. XIX, 1936.
[5]) Berl. Ber. XIX, 1378, 1381.

Product verwandelt,[1]) welches der gesuchte Körper sein könnte. Hieher gehören ferner die beiden isomeren *Dibromzimmtsäuren*[2]) $C_6H_5\,CBr = CBr\,CO_2H$. Von den Chlorderivaten darf wohl behauptet werden, dass die beiden *Monochlorzimmtsäuren,* welche der Formel $C_6H_5CH = CClCO_2H$ entsprechen, ebenfalls dargestellt worden sind.[3])

Die schon lang bekannte Isomerie bei der *Cumarsäure* $C_6H_4OHCH = CHCO_2H$ ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine analoge Ursache zurückzuführen. Erinnern wir diesbezüglich daran, dass die Alkalisalze dieser Säure, welche durch Behandlung des Cumarins (Lacton der Cumarsäure) mit z. B. Kalilauge erhalten werden, durch Erhitzen eine isomere Umwandlung in Orthocumarate erfahren[4]) während die diesen letzteren entsprechende Säure ihrerseits, bei Behandlung mit Bromwasserstoffsäure, die ursprüngliche Cumarsäure und das Cumarin erzeugt.

Die *aethylirten und methylirten Derivate der Cumarsäure* bieten endlich die gleichen Eigenthümlichkeiten dar.[5]) Behandelt man z. B. das Natriumcumarat $C_6H_4\,(ONa)\,CH = CHCO_2Na$ mit Aethyljodid, so erhält man ein Product isomer mit demjenigen, welches durch Einwirkenlassen von Essigsäureanhydrid auf das aethylirte Salicylaldehyd $C_6H_4OC_2H_5COH$ entsteht; beide entsprechen aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls der Formel: $C_6H_4\,(OC_2H_5)\,CH = CHCO_2H$.

D. Zweibasische nicht gesättigte Säuren und ihre Derivate.

Die *Fumar- und Maleïnsäure**) $CO_2H\,CH = CH\,CO_2H$. Der Isomeriefall dieser Säuren ist bereits so oft behandelt

---

[1]) Priebs: Ann. Chem Pharm. CCXXV, 340.

[2]) Roser u. Haseloff: Berl. Ber. XX, 1576.

[3]) Plöchl: Berl. Ber. XV, 1946.

[4]) Delalande: Ann. Chem. Pharm. XXXXV, 334; Bleibtreu: LIX, 183; Fittig: CCXXVI, 351; Roser: Berl. Ber. XV, 2348.

[5]) Perkin: Journ. Chem. Soc. 1877, 414 und 418; 1881, 442; Fittig: Ann. Chem. Pharm. CCXVI, 142; CCXXVI, 353.

worden, dass ich hier auf die Darlegungen von Wislicenus[1]) und von mir selbst[2]) hinweisen kann, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass in der Folge auf einige der betreffenden Gesichtspunkte zurückzukommen sein wird.

Die *mono- und bisubstituirten Halogenderivate* der *Fumar- und Maleïnsäure* scheinen regelmässig alle Eigenthümlichkeiten aufzuweisen, welche man bei den ursprünglichen Verbindungen antrifft.

Die *Citra- und Mesaconsäure* *) $CH_3C(CO_2H)=CHCO_2H$. Der Stand der Dinge ist derselbe wie er bei Beginn gewesen ist: Unmöglichkeit die Isomerie durch einen Constitutionsunterschied auf Grund der alten Anschauungen zu erklären; bei der Electrolyse das identische Product $CH_3CH=CH_2$; identisches Reductionsproduct $CH_3CH(CO_2H)CH_2CO_2H$; mit Aetzkali identische Schmelzproducte; Möglichkeit der gegenseitigen Umwandlung.

Fügen wir hinzu, dass in beiden Fällen optische Eigenschaften die Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung veranlasst haben.[3])

Dieselbe Isomerie ist auch bei der *Diphenylfumarsäure*[4]) und *Diphenylmaleinsäure*[4]) beobachtet worden. Beschliessen wir diese Uebersicht mit der Bemerkung, dass die Gruppe dieser Isomeren, speciell Dank neueren Untersuchungen derart bereichert worden ist, dass sie derjenigen nahekommt, welche die fast allgemeine Annahme der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom herbeigeführt hat.

Eine gesonderte Erwähnung verdient noch die *Kampfersäure.* Die beiden (rechts und links) Kampfer geben bei Oxydation isomere Säuren mit entsprechender Drehung. Beim Erhitzen wird nun aber jede von diesen Säuren zum Theil

---

[1]) Abhandl. königl. sächs. Gesell. 1887, 27.

[2]) Études dynamiques chim. 97.

[3]) Brühl: Berl. Ber. XIV, 2742; Kanonnikow: XVI, 3047.

[4]) Rügheimer: Berl. Ber. XV, 1625.

in eine wiederum entgegengesetzt drehende Modification umgewandelt. [1]) Da bis jetzt für die Constitution der Kamphersäure zwei Auffassungen möglich sind.

$$\begin{array}{ll} & CH = C\,(CH_3)\,CO_2H \\ & \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad (K\acute{e}kul\acute{e}) \\ & CH\,(C_3H_7)\,CH_2\,CO_2H \\ \text{und} & CH_2\,C\,(CH_3)\,CO_2H \\ & \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad (Bamberger) \\ & CH_2\,C\,(C_3H_7)\,CO_2H \end{array}$$

so sind die vier Isomeren entweder als Combination von optischer mit Maleïn-Fumarsäure-Isomerie oder als Folge des Vorhandenseins von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen aufzufassen.

Dreifache Bindung des Kohlenstoffs.

Der Fall, bei welchem es sich um dreifach gebundene Kohlenstoffatome, also um Derivate des Acetylens $HC \equiv CH$, handelt, verdient von unserem Gesichtspunkte aus nur eine vorübergehende Aufmerksamkeit, weil er im Vergleiche mit den alten Anschauungen zu keinerlei Divergenzen führt. In analoger Weise, wie man sich die Gruppirung der Tetraëder bei doppelter Bindung dachte, gelangt man zu derjenigen, welche die dreifache Bindung darstellt: die drei Ecken jeder der beiden Tetraëder sind in ganz derselben Weise verbunden und folglich werden sich die beiden Kohlenstoffatome nebst den beiden daran befindlichen Gruppen auf einer geraden Linie befinden. Es ist daher keinerlei specieller Isomeriefall vorauszusehen.

---

[1]) Jungfleisch: Compt. rend. CX, 790.
Marsh: Chem. News. LX, 307.

Sechstes Capitel

Ringförmige Verbindungen.

Bei den Derivaten der Polymethylene hat in jüngster Zeit das Studium der Isomeriefälle interessante Thatsachen zu Tage gebracht. Schon in der ersten Auflage dieses Buches wurde auf die Existenz einer *Hydro-* und einer *Isohydromellithsäure* hingewiesen; da aber der Fall vereinzelt blieb, wurde er in der zweiten Auflage nicht mehr erwähnt. Seitdem sich aber die eigenthümlichen Isomeriefälle bei den Derivaten des Dimethylens in so überraschender Weise vermehrt haben, ist nun auch die Reihe an die Polymethylene gekommen. Die historische Reihenfolge geht also auch hier parallel mit der complexen Natur der Verbindungen.

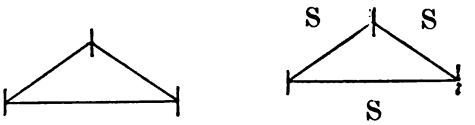
Es handelt sich zunächst um das *Trimethylen* oder vielmehr um das *Trithiomethylen.* Wie bei den Derivaten des Dimethylens, also des Aethylens, muss eine Isomerie erwartet werden, falls die zwei mit jedem der beiden Kohlenstoffatome verbundenen Gruppen von einander verschieden sind. Diese Isomerie errinnert auf den ersten Blick an die der Fumar- und Maleïnsäure. Folgendes sind nun die Resultate Baumanns[1]) aus seinen Untersuchungen über die sulfurirten Aldehyde und Acetone, welche bei ihrer Polymerisirung Derivate des Trithiomethylens ergeben, worin man die substituirten Methylengruppen durch Vermittlung des Schwefels miteinander verbunden anzunehmen hat:

[1]) Baumann u. Fromm: Berl. Ber. XXIV, 1419.

1. Wenn die beiden mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen identisch sind, *(Trithiomethylen, Trithiodimethylmethylen)*, so ist keine Isomerie vorhanden.

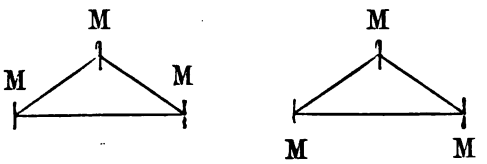
2. Hingegen treten zwei Isomere auf, wenn diese Gruppen verschieden sind, wie in den Derivaten des *Acetaldehyds*, des *Benzaldehyds*, des *Anisaldehyds*, des *Methylsalicylaldehyds*, des *Isobutylsalicylaldehyds* und des *Zimmtsäurealdehyds*.

Die betreffende Isomerie lässt sich in folgender einfacher Weise für das Trimethylen resp. Trithiomethylen wiedergeben.



Die sechs Ecken der Prismen, deren Kanten die in der Figur angedeuteten verticalen Linien sind, geben die Stellungen der drei Paare von Gruppen an, welche respective an die drei Kohlenstoffatome gebunden sind.

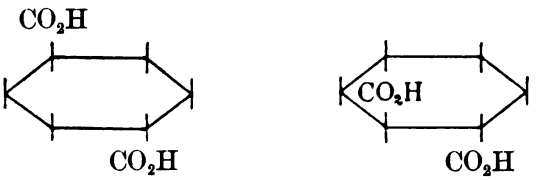
Demnach und beispielsweise die beiden isomeren Derivate des Acetaldehyds folgendeweisen vorstellbar, wobei Schwefel und Wasserstoff weggelassen und das Methyl durch M bezeichnet wird.



Daraus folgt unmittelbar, dass die beiden Isomeren sich nach Art der Fumar- und Maleïnsäure, aber nicht wie Verbindungen von entgegengesetzter Activität unterscheiden werden. Dies steht mit der Erfahrung in Uebereinstimmung.

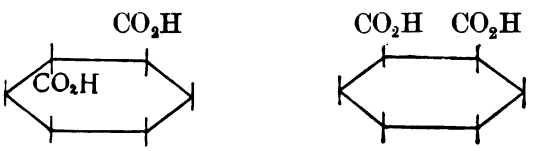
Bei den *Derivaten des Hexamethylens* sind die Beobachtungen nicht minder zwingend. Während bei den monosubstituirten Hexamethylenen, wie bei der Hexahydrobenzoësäure u. s. w. bisher kein Isomeriefall bekannt geworden ist, ver-

hält es sich anders bei den mehrfach substituirten Producten und man verdankt den Untersuchungen Baeyers [1]) wenigstens für einen Fall eine fast vollständige Kenntnis aller Einzelheiten. Es handelt sich um die *Hydroterephtalsäuren,* speciell um das hexahydrirtes Derivat C_6H_{10} $(CO_2H)_2$ 1,4. Von demselben sind zwei Modificationen entdeckt worden, welche den vorherzusehenden Fällen entsprechen.



In diesen Figuren bilden die paarweise mit einem Kohlenstoffatome des Kerns verbundenen zwölf Gruppen die Ecken eines hexagonalen Prismas, dessen Kanten durch die verticalen Linien angedeutet sind. Zur Vereinfachung sind wieder die Kohlenstoffatome des Kerns, sowie die unsubstituirt gebliebenen Wasserstoffatome in der Figur weggelassen worden.

Daneben können die ebenfalls in zwei Modificationen auftretenden *Hexahydrophtalsäuren* C_6H_{10} $(CO_2H)_2$ 1,2 angeführt werden.



Es ist jedoch hier die Bemerkung hinzuzufügen, dass die erste Anordnung einer enantiomorphen Form entspricht, und dass also eine Spaltung in die beiden entsprechenden Isomeren möglich sein muss. Die beiden erhaltenen Verbindungen wären der Traubensäure und der inactiven Weinsäuren vergleichbar, denn man findet bei ihnen zwei asym-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCXLV, 103; CCLI, 258; CCLVIII, 1,145.

metrische Kohlenstoffatome bei symmetrischer Gesammtformel. Die vor kurzem erfolgte Entdeckung der beiden isomeren *Hexaisophtalsäuren* durch Perkin[1]) hat dies bestätigt.

Erwähnen wir schliesslich die Existenz des α- und β-*Tetrahydroterpens* $C_{10}H_{20}$,[2]) deren Structur vielleicht der der Hexahydroterephtalsäuren entspricht, worin die beiden Gruppen CO_2H durch CH_3 und C_3H_7 ersetzt sind.

Werden mehr als zwei Wasserstoffatome im Hexamethylen substituirt, so wird die Zahl der möglichen Isomeren ansteigen. Die Zahl der diesbezüglichen Untersuchungen ist aber eine geringe.

Von den Fällen einer dreifachen Substitution sind nur die beiden *Bromide* der *Tetrahydrobenzoësäure* $C_6H_9Br_2CO_2H$[3]) zu erwähnen; erst bei den sechsfach substituirten Verbindungen mehrt sich die Zahl der untersuchten Verbindungen:

Die *Hydro- und Isohydromellithsäuren* $C_6H_6(CO_2H)_6$ bieten den zuerst studirten Fall dieser Art dar.[4])

Seitdem bei den in neuerer Zeit vielfach untersuchten Isomeren *Hexachlorbenzolen* $C_6H_6Cl_6$ die Identität des Molekulargewichts constatirt wurde,[5]) ist eine Structurdifferenz derselben kaum anzunehmen und Friedel[6]) und Mathews[7]) griffen daher zur stereochemischen Interpretation dieses Falles. Dieselbe ist in dem oben Gesagten enthalten.

Die Isomerieën des *Inosits* $C_6H_6(OH)_6$ bieten von diesem Gesichtspunkt aus ein besonderes Interesse dar, weil die oben erwähnte optische Isomerie hier zu Tage tritt. Nimmt man in der That an, dass die drei an die Kohlenstoffatome 1, 2, 4

---

[1]) Jour. Chem. Soc. 1891, 814.

[2]) Beilstein 2. Aufl. 1, 182.

[3]) Berl. Ber. XXIV, 1867.

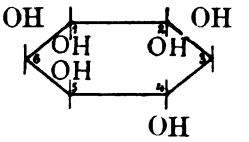
[4]) Baeyer: Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 43.

[5]) Paternó Gazz. Chim. XIX, 195.

[6]) Bull. soc. chim. (3) V, 130.

[7]) Chem. Soc. Jour. 1891, 165; derselbe Autor hat jüngst zwei isomere Chlorbenzolhexachloride dargestellt.

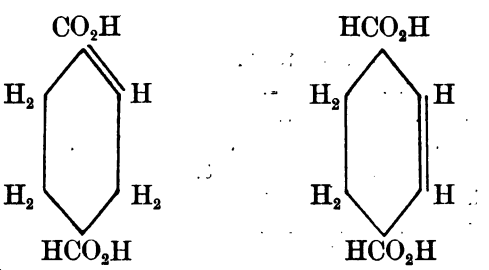
gebundenen Hydroxylgruppen unterhalb, die anderen drei oberhalb der durch den Kern gelegten Ebene befindlich sind,



so erhält man zwei nicht überdeckbare Structurbilder. Vielleicht entsprechen denselben der rechte und der linke Inosit, welche Maquenne [1]) erstere aus dem *Pinit* und *β-Pinit*, letztere aus dem *Quebrachit* dargestellt hat, welche Ausgangsproducte erkanntermaassen *Methylderivate des Inosits* $C_6H_6(OH)_5O CH_3$ sind. Bemerken wir, dass diese Formel vollständig erklärt, weshalb die beiden verschiedenen Methylinosite (Pinit und β-Pinit) ein und denselben Inosit liefern. Der gewöhnliche Inosit entspricht einer der (sieben) möglichen Formen, welche übrig bleiben; erwähnen wir, dass möglicherweise auch *Scyllit*, *Phenose* etc. hieher gehören.

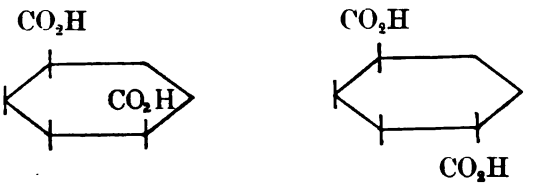
Geht man von den Derivaten des Hexamethylens aus, auf welche die Anwendung der stereochemischen Vorstellungen in einfacher Weise stattfinden kann, so gelangt man mit Benützung der Baeyer'schen Untersuchungen über die *Tetra- und Dihydrüre der Terephtalsäure* Schritt für Schritt zur complicirten Sachlage welche sich im Benzolkern darbietet.

Wenn man nämlich in den isomeren Tetrahydroderivaten eine doppelte Bindung annimmt, so erkennt man leicht die nothwendige Existenz folgender beiden Formen.



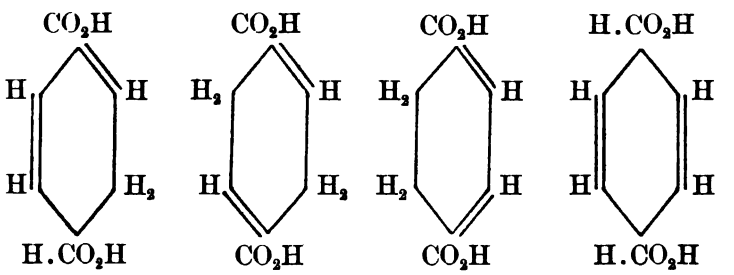
[1]) Ann. de chim. et de phys. (6) XXII, 264; Compt. rend. CIX, 812.

Die letztere lässt folgende beide Isomeren voraussehen.

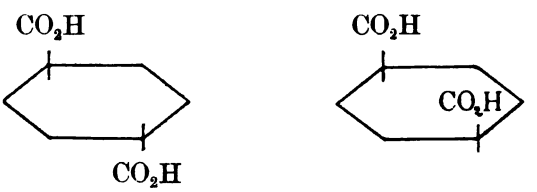


Man kennt nun in der That drei *Tetrahydroterephtalsäuren.* Es sei vom neuen bemerkt, dass die beiden letzten Formelbilder enantiomorph sind, und dass voraussichtlich zwei von den Säuren zu einander im Verhältnis von inactiver Weinsäure und Traubensäure stehen. Die letzte Formel, welcher sie entsprechen, enthält in der That zwei asymmetrische Kohlenstoffatome bei symmetrischer Gesammtformel.

Diese Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie findet sich auch bei *Dihydroterephtalsäuren.* Nimmt man daselbst zwei doppelte Bindungen an, so sind folgende vier Structurformeln zu erwarten:



Wieder lässt die letztere eine Isomerie voraussehen,



welche Isomerie wahrscheinlich der der Fumar-Maleïnsäure

entspricht. In der That hat Baeyer insgesammt fünf Dihydroterephtalsäuren kennen gelehrt.

Gehen wir schliesslich zu den Derivaten des nichthydrirten *Benzols* über, so fehlt bei denselben der Aethylen-Charakter und mit ihm auch die Bedingung für Isomerie; der Acetylen-Charakter ist eingetreten und mit ihm ist jeder Anlass zu stereochemischen Betrachtungen verschwunden. Dieser Punkt ist nachdrücklich zu betonen; alles zwingt uns zur Annahme, dass bei diesen nichthydrirten Derivaten des Benzols auch das Drehungsvermögen fehlt es sei denn, dass die Seitenkette ein asymmetrisches Atom enthielte. Diese Annahme gründet sich einerseits darauf, dass die zahlreichen, natürlich vorkommenden Benzolderivate, wie z. B. der *Salicylaldehyd,* das *Vanillin,* das *Cumarin* ohne Ausnahme inactiv sind; andrerseits sind alle Versuche einer Spaltung vergeblich geblieben. Le Bel[1]) hat sich in dieser Absicht mit dem *Orthotoluidin,* Lewkowitsch[2]) mit der *β-Metahomosalicylsäure* $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)OH$ (1, 2, 3), mit der *β-Orthohomometoxybenzoësäure* $C_6H_3(OH)(CH_3)(CO_2H)$ (1, 2, 3), und mit der *Metoxytoluylsäure,* $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(CO_2H)$ (1, 2, 3) beschäftigt, ohne eine Spaltung zu erzielen. Nun können nur diejenigen Benzolformeln, welche die Kohlen- und Wasserstoffatome in einer Ebene liegend annehmen, der Enantiomorphie entgehen, welche sich bei der Prismenformel z. B. schon in ihren Bisubstitutionsproducten einstellen würde.

Wenden wir schliesslich die Tetraëdertheorie noch von einem etwas anderen Gesichtspunkte an.

Schon vor einigen Jahren hat Victor Meyer[3]) gelegentlich einer allgemeinen Übersicht über die wesentlichen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen auf die eigenthümliche Fähigkeit dieses Elementes hingewiesen, geschlossene, aus

---

[1]) Bull. soc. chim. XXXVIII, 98.

[2]) Chem. Soc. Journ. 1888, 781. Journ.; siehe auch Berl. Ber. XVI, 1576.

[3]) Ann. Chem. Pharm. CLXXX, 192.

sechs Atomen bestehende, Ketten zu bilden, und auf die ausserordentliche Beständigkeit dieser Verbindungen aufmerksam gemacht, die angesichts der Schwierigkeit geschlossene Ringe von beispielsweise drei Atomen zu erhalten — solche Körper waren damals überhaupt noch nicht bekannt — um so bemerkenswerter sei. Der erwähnte Gelehrte betonte mit Recht, dass eine so wesentliche Eigenschaft sich aus klareren Vorstellungen über die Structur organischer Verbindungen von selbst zu ergeben hätte.

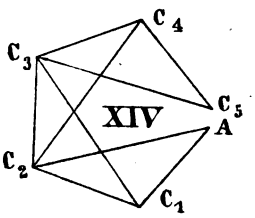
Diese Gelegenheit wurde benutzt um auszuführen,[1]) dass die neue Tetraëdertheorie die erwähnte Eigenthümlichkeit bis zu einem gewissen Grade zu erklären vermöge. Doch haben diese Betrachtungen nicht die Aufmerksamkeit auf sich gezogen und es läge kein Grund vor diese mehr skizzirten Bemerkungen hier anzuführen, wenn nicht in neuerer Zeit, Baeyer[2]) Wunderlich[3]) und J. Wislicenus,[4]) jeder von seinem eigenen Standpunkte aus, ganz analoge Ideen entwickelt hätte, es somit geboten erscheint, dieselben hier wiederzugeben. Es handelt sich nicht um eine ausgearbeitete Theorie, welche die Erscheinungen voraussagt, es sind bloss einige bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, auf welche etwas Licht fällt wodurch ein Anlass zu befriedigenderen Erwägungen entstehen kann.

Die verschiedenen Beobachtungen, welche zu analogen Ueberlegungen von Seiten der erwähnten Chemiker geführt haben, besitzen in der That ein gemeinsames Merkmal, das zunächst hervorzuheben ist: Die Körper, welche eine Kette von mehreren mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen enthalten, sind bisweilen merkwürdiger Umwandlungen fähig, welche aus einer Vorliebe für Wechselwirkung zwischen entfernten Gruppen herrührt. Um ein Beispiel anzuführen, bildet von den Oxybuttersäuren gerade diejenige am leichtesten

[1]) J. H. van't Hoff: Maandblad von Natuurwetenschappen VI, 150.
[2]) Berl. Ber. XVIII, 2278.
[3]) Configuration organischer Moleküle Würzburg 1886.
[4]) Abh. der Kön. Sächs. Ges. 1887, 57.

ein Lacton, bei welcher die Carboxyl- und Hydroxylgruppen scheinbar von einander am entferntsten sind, nämlich die γ-Oxybuttersäure=$CO_2H_3CH_2$ CH_2 CH_2OH. Das Anhydrid entsteht also durch Wechselwirkung der beiden äussersten Gruppen unter Wasserverlust. Diese Thatsache ist allgemein, es sind stets die γ-Oxysäuren, die drei Kohlenstoffatome zwischen Hydroxyl und Carboxyl enthalten, welche ein besonderes Streben zur Lactonbildung aufweisen.

Unsere Theorie ist weit davon entfernt in der wechselseitigen Wirkung der an die Kohlenstoffatome einer längeren Kette gebundenen Gruppen irgend eine Schwierigkeit zu erblicken. Sie erkennt vielmehr darin, wenn auch keine unmittelbare Bestätigung, so doch die Gewähr für eine solche. Stellen wir uns nämlich die Gruppirung mehrerer Kohlenstoffatome nach unseren Anschauungen vor: Das erste Kohlenstoffatom C_1 wird sich, wie es Fig. XIV angibt, mit den beiden Gruppen, welche es verbindet, in den Ecken eines gleichschenkligen Dreiecks befinden, wobei A auf Grund der Tetraëderdimensionen 35° ist. Das zweite Kohlenstoffatom C_2, sowie auch die durch dasselbe verbundenen Gruppen C_1 und C_3 werden in einer absolut identischen Weise gelagert sein. Das gleiche gilt von einem dritten Atome C_3, von einem vierten Atome C_4 und so fort. Es ist nun klar, dass die Strecken AC_2, AC_3, AC_4, welche bezüglich den Abstand der mit dem ersten, mit dem ersten und zweiten, mit dem ersten und dritten Atom verbundenen Gruppen darstellen, nicht fortwährend wachsen werden. Im Gegentheil, da das Verhältnis dieser Abstände ausgedrückt wird durch: Sin 2 A : Sin 3 A : Sin 4 A : Sin 5 A = 1 : 1,02 : 0,67 : 0,07, so muss, wie es auch die Figur zeigt, allsogleich eine deutliche Abnahme der in Rede stehenden Entfernungen eintreten. Gehen wir nach dieser allgemeinen Auseinandersetzung auf die Einzelheiten über.



Der in theoretischer Hinsicht einfachste Fall tritt uns in den geschlossenen Kohlenstoffketten entgegen. Dort handelt es sich nur um ein einziges Element und auch über die relative Stellung der einzelnen Gruppen liegen bereits plausible Hypothesen vor.

Zur weiterer Ausführung der Entwicklungen Baeyers[1]) sei zunächst bemerkt, dass dieser Autor in den geschlossenen Polymethylenen eine symmetrische Anordnung der Kohlenstoffatome annimmt und den Winkel, welchen zwei mit einem dritten verbundenen Kohlenstoffatome bilden mit dem Winkel C_2C_1A der Figur 14 vergleicht. Je nachdem es sich nun um das Hexa-, Penta-, Tetra-, Tri- oder Bimethylen handelt, ist dieser Winkel bezüglich 120°, 106°, 90°, 60° und 0°, während der Winkel C_2C_1A der Fig. 14 ungefähr 109° beträgt, die Differenz zwischen beiden stellt sich daher respective auf 11°, 3°, 19°, 49° und 109° und in dieser Differenz erblickt der Autor einen annähernden Ausdruck für die Tendenz zur Sättigung. Als Unterstützung dieser Ansicht mag die ungemein schwere Sättigung der Hexa- und Tetramethylene angeführt werden, wogegen das Trimethylen sich schon mit Bromwasserstoff, aber noch nicht mit Brom verbindet; beim Dimethylen genügt bereits die Wirkung des Jods um Sättigung herbeizuführen.

Die Benzolderivate gestatten eine ähnliche Ueberlegung,[2]) welche jedoch dadurch beeinträchigt wird, dass das Problem der relativen Stellung der sechs Kohlenstoffatome in denselben noch nicht völlig gelöst ist. Nehmen wir die Hypothese Kékulé's an, bei welcher einfache und doppelte Bindungen mit einander abwechseln, und vergleichen wir mit dem Benzol jene analogen geschlossenen Ketten, welche auf Grund der Wertigkeit des Kohlenstoffs angenommen werden dürfen, nämlich $(CH)_4$, $(CH)_4CH_2$, $(CH)_6$, $(CH)_6CH_2$ und $(CH)_8$.

[1]) Berl. Ber. XVIII, 2278.

[2]) Wunderlich: Configuration organ. Mol. Van't Hoff: Maandblad voor Natuurwetenschappen VI, 150.

Zu diesem Behufe stellen wir nebeneinander die Winkelsummen, welche einmal unsere Theorie verlangt, wenn zwei Kohlenstoffatome mit einem dritten verbunden sind (ungefähr 109° im Falle einer einfachen Bindung und ungefähr 125° im Falle einer doppelten Bindung zwischen zwei von drei Kohlenstoffatomen) und dann die Winkelsummen eines geschlossenen Polyeders:

Formel	Summe der Winkel	Polyederwinkel	Differenz
$(CH)_4$	$4 \times 125 = 500$	360	140
$(CH)_4CH_2$	$4 \times 125 + 109 = 609$	540	69
$(CH)_6$	$6 \times 125 = 750$	720	30
$(CH)_6CH_2$	$6 \times 125 + 109 = 859$	900	— 41
$(CH)_8$	$8 \times 125 = 1000$	1080	— 80

Man sieht, dass in der That beim Benzol die grösste Annäherung stattfindet, welche der Stabilität desselben, sowie dem Umstande Rechnung trägt, dass bis heute die daneben angeführten Verbindungen noch nicht dargestellt sind.

Siebentes Capitel.

Relative Stellung bei Stereomeren. [1])

Während es sich bisher nur um die Zahl der Isomeren handelte, wollen wir jetzt etwas näher ihren chemischen Charakter betrachten. Die Aufgabe ist etwa von der Art wie bei der aromatischen Reihe, wo, nach Feststellung der Isomerenzahl, es sich zu ermitteln handelte, welches der Bisubstitutionsproducte der Stellung 1,2 — 1,3 — und 1,4 entspricht.

Isomerieen bei asymmetrischem Kohlenstoffatom.

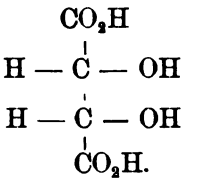
Bei den Verbindungen mit einem einzigen asymmetrischen Atome wäre die einzige hiehergehörige Frage die, welche Atomanordnung etwa der Drehung nach rechts zukommt. Diese Frage ist noch nicht gelöst. Hingegen kann man, wenn mehrere asymmetrische Atome auftreten, wenigstens in einigen Fällen über die relative Anordnung derselben entscheiden.

Handelt es sich um den einfachsten Fall, nämlich um zwei asymmetrische Atome bei symmetrischer Gesammtformel, so ist es klar, dass bei der inactiven nicht spaltbaren Modification die beiden asymmetrischen Gruppen Spiegelbilder von einander sein müssen. Um eine solche Anordnung anschaulich zu machen, hat Friedländer[2]) vorgeschlagen, vier kurze Kautschukröhren zu gebrauchen, welche derart

[1]) Man versteht unter Stereomeren solche Isomere, welche nur durch räumliche Anordnung ihrer Gruppen unterschieden werden können.

[2]) Berl. Ber. XXIII, 572.

verbunden sind, dass sie sich nach den Ecken eines Tetraeders richten; diese kleinen Modelle, welche die Stellung der mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen anzeigen, dienen in ausgezeichneter Weise dazu, complicirtere Ketten zu versinnbildlichen. Verbindet man deren zwei mit einander und befestigt an die freien Ecken jederseits die drei Gruppen H, OH und CO_2H, so erhält man ein Bild der inactiven nicht spaltbaren Anordnung, welche, wie Fischer[1]) vorschlägt, nach Drehung der Gruppe CO_2H um die durch H und OH gehende Axe wie folgt projicirt werden kann:



Die activen Modificationen sind demnach

Dies gilt für die einfachsten Fälle. Es ist nun Fischer[2]) gelungen, analoge Erörterungen bei complicirteren Verbindungen namentlich bei den isomeren Glucosen erfolgreich anzustellen. Betrachten wir hier letzteren Fall.

In der ersten französischen Auflage wurden bei Besprechung der möglichen Isomerien der Verbindung

$$CH_2OH\ (CHOH)_4\ COH$$

[1]) Berl. Ber. XXIV, 2684. Diese Darstellung entspricht derjenigen, welche wir, pag. 78, vorgeschlagen haben.

[2]) Berl. Ber. XXIV, 1836.

die beiden verschiedenen Gruppirungen, welche durch jedes asymmetrische Atom entstehen können, mit + und — bezeichnet. Es wurden dort folgende sechzehn Modificationen vorausgesehen:

1	2	3	4
+	+	—	—
+	—	+	—
+	—	+	—
+	+	—	—

11	12	13	14	15	16
+	+	+	+	+	—
+	+	+	—	—	+
+	—	—	+	—	—
—	+	—	—	—	—

5	6	7	8	9	10
—	+	—	—	—	—
+	—	—	+	—	—
+	+	+	—	—	+
+	+	+	+	+	—

Um auf Grund der vorliegenden Versuche, die der Glucose repräsentirende Formel ausfindig zu machen, betrachten wir zunächst die *gewöhnliche und active Saccharinsäure,* für welche die Formeln 11—16 mit 5—10 identisch werden. Sie entsteht durch Oxydation der isomeren Glucose und Gulose von identischer Formel. Daraus geht bereits hervor, dass die betreffende Saccharinsäure einer der Formeln 5—10 entsprechen muss; denn nur diese gewähren die Möglichkeit jener Bildung, wenn man von zwei verschiedenen Glucosen ausgeht. Die verschiedenen Glucoseformeln 16 und 10, z. B.

CH_2OH	*C*HOH	*C*HOH	*C*HOH	*C*HOH	COH
	—	+	—	—	
	—	—	+	—	

ergeben das gleiche Product, wenn durch ihre Umwandlung in Carboxyl die beiden Gruppen CH_2OH und COH identisch werden. Von den sechs möglichen Fällen sind 7 und 8 wegzulassen, weil sie einer inactiven nicht spaltbaren Modification

entsprechen. Von den vier übrigbleibenden Formeln fallen zwei fort, wegen der Unmöglichkeit über den absoluten Sinn des + oder − Zeichens zu entscheiden. Es bleibt die Wahl zwischen Nr. 5 (− + + +) und Nr. 6 (+ − + +). Die Formel 6 kann nun durch folgende Erwägungen ausgeschlossen werden:

Die Arabinose

$$COH \,.\, \mathit{C}HOH \,.\, \mathit{C}HOH \,.\, \mathit{C}HOH \,.\, CH_2OH$$

bildet bei Umwandlung der Gruppe COH in $CHOH \,.\, CO_2H$ zwei Säuren, die Mannon- und die Gluconsäure, aus welchen durch Oxydation die betreffende Saccharinsäure und die isomere Mannosaccharinsäure entstehen.

Der Verschiedenheit dieser beiden Modificationen besteht demnach in der der beiden möglichen Gruppirungsweisen um das asymmetrische Atom $\mathit{C}H \,.\, OH \,.\, CO_2H$. Wählt man nun Formel Nr. 6 für die Saccharinsäure:

$$+ \quad - \quad + \quad +$$

so würde die Mannosaccharinsäure dem Systeme:

$$+ \quad - \quad + \quad - \quad \text{oder} \quad - \quad - \quad + \quad +$$

entsprechen, was Inactivität mit sich brächte; die Säure aber dreht den polarisirten Lichtstrahl. Es bleibt daher schliesslich nur noch für Saccharinsäure Nr 5:

$$- \quad + \quad + \quad +$$

Für die Glucose (und Gulose) muss gewählt werden zwischen

$$\begin{array}{cccc} COH \,.\, \mathit{C}HOH & \mathit{C}HOH & \mathit{C}HOH & \mathit{C}HOH \,.\, CH_2OH \\ - & + & + & + \\ + & + & + & - \end{array}$$

Bemerken wir zu diesem Zwecke, dass das Reductionsproduct der Arabinose, der Arabit

$$CH_2OH \,.\, \mathit{C}HOH \,.\, CHOH \,.\, \mathit{C}HOH \,.\, CH_2OH$$

ist, welcher als activ entsprechen muss

$$+ \qquad\qquad +$$

Für die Arabinose bleibt daher die Wahl zwischen

$$\begin{array}{l} COH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CH_2OH \\ \qquad\quad +\qquad +\qquad + \\ \text{und}\quad +\qquad -\qquad + \end{array}$$

und für die der Glucose entsprechenden Gluconsäure

$$\begin{array}{l} CO_2H\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CH_2OH \\ \text{zwischen}\quad +\qquad +\qquad +\qquad + \\ \qquad\quad -\qquad +\qquad +\qquad + \\ \qquad\quad +\qquad +\qquad -\qquad + \\ \qquad\quad -\qquad +\qquad -\qquad + \end{array}$$

In diesen Formeln findet man nur eine der beiden obigen wieder, es hat daher die Glucose die Formel

$$\begin{array}{l} COH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CHOH\,.\,CH_2OH \\ \qquad\quad -\qquad +\qquad +\qquad + \end{array}$$

Wir wollen mit Hilfe der von Fischer[1]) vorgeschlagenen Formeln diese Erörterungen noch einmal wiederholen. Nach dieser Nomenclatur werden die *Saccharinsäuren*, wie folgt, bezeichnet:

1(4)	2(3)	5(9)	6(10)	7	8
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
HCOH	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HOCH
HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HOCH	HCOH
HOCH	HCOH	HOCH	HOCH	HOCH	HCOH
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H

Nr 7 und 8 stellen die inactiven nicht spaltbaren Modificationen dar; Nr 1, 2, 5 und 6 bezeichnen active Verbindungen mit ihren entgegengesetzten Isomeren, deren Formeln erhalten werden, wenn man rechts durch links ersetzt; so wird Nr 1 zu 4, 2 zu 3, 5 zu 9 und 6 zu 10.

Für die in Frage stehende active Saccharinsäure sind 1 und 2 nicht zulässig, weil sie nicht ihre Bildung aus den

[1]) Berl. Ber. XXIV, 2685.

beiden Isomeren Glucose und Gulose erklären. Es bleibt daher nur noch 5 und 6. Bei Wahl letzter Formel wäre die Mannosaccharinsäure entweder

CO_2H		CO_2H
HOCH		HCOH
HOCH		HOCH
HOCH	oder	HOCH
HOCH		HCOH
CO_2H		CO_2H

wäre demnach inactiv, was thatsächlich nicht der Fall ist. Es bleibt also nur Nr 5.

Für die Glucose und Gulose ist zu wählen zwischen

COH	CH_2OH		CH_2OH	
HOCH	HCOH		HOCH	
HCOH	HCOH	(A) und	HCOH	(B)
HOCH	HOCH		HOCH	
HOCH	HCOH		HOCH	
CH_2OH	COH		COH	

Der active Arabit ist

CH_2OH
HCOH
HCOH
HOCH
CH_2OH

und also die Arabinose entweder

	CH_2OH		CH_2OH	
	HCOH		HCOH	
1)	HCOH	oder	HOCH	(2)
	HOCH		HOCH	
	COH		COH	

Die Gluconsäure, bei der an Stelle von COH

(I)	HCOH CO_2H	oder	HOCH CO_2H	(II)

tritt, gewährt daher die Möglichkeit von vier Fällen, von denen (1) I mit jener (A) übereinstimmt, die oben in Betracht kamen.

Isomere mit doppelter Bindung.

Während es bei den Isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen bisher unmöglich ist, zu entscheiden, welche Structur eine Modification besitzt, steht es in dieser Beziehung viel günstiger mit den Isomeren, welche, wie die *Fumar-* und *Maleïnsäure*, eine doppelte Bindung aufweisen. Für diese ist die Frage gleich bei Beginn erledigt worden und man verdankt es hauptsächlich den Entwicklungen von J. Wislicenus,[1]) dass Erwägungen dieser Art eine gewisse Notorietät erlangt haben. Es handelt sich besonders um zwei Principe, welche fähig scheinen das in Frage stehende Problem zu lösen, nämlich um den Additions-Mechanismus, welcher die Isomeren bildet und umbildet, sowie um die wechselseitige Beeinflussung der Gruppen innerhalb der Verbindungen.

Was den Mechanismus der Addition anbelangt, so kann dasselbe Princip benutzt werden, nach welchem sich jegliche Bestimmung chemischer Structur mit Hilfe von bekannten Bildungen und Umsetzungen richtet, und welches in der Annahme besteht, dass bei chemischen Vorgängen die atomistische Structur so weit als möglich ungeändert bleibt.

Nach diesem Princip muss daher erwartet werden, dass bei der Addition an Körper mit dreifacher Kohlenstoffbindung zwei von den drei mit einander verbundenen Eckenpaaren unverändert bleiben werden.[2]) Daraus folgt, dass z. B. die *Acetylendicarbonsäure* $C(CO_2H)\,C(CO_2H)$ bei Bromaddition die Verbindung

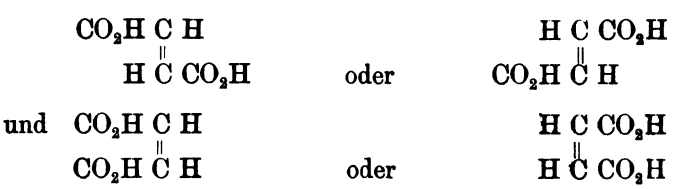
$$\begin{matrix} CO_2H\,C\,Br \\ \| \\ CO_2H\,C\,Br \end{matrix}$$

[1]) Abh. der Kgl. Sächs. Ges. 1887.

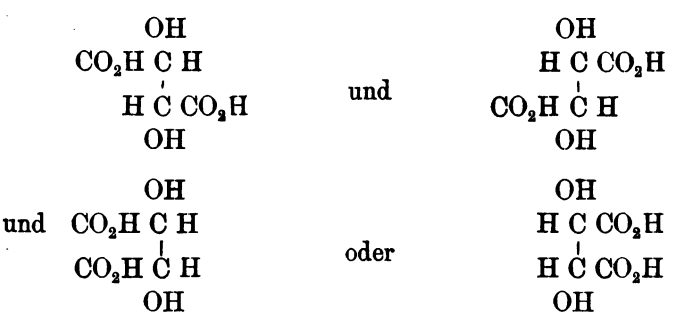
[2]) Van't Hoff: Études de dynamique chimique 1884, pag. 100.

also die Dibrommaleïnsäure hervorbringen wird. Fügen wir hinzu, dass Bandrowski[1]) im Gegentheil die Bildung von Dibromfumarsäure constatirt hatte. Von seinen theoretischen Anschauungen geleitet, nahm aber Wislicenus[2]) die Untersuchung wieder auf und stellte fest, dass die Dibrommaleïnsäure in der That das primäre Product ist, welches jedoch ohne besondere Maassregeln durch Einwirkung des Bromwasserstoffs in seine Isomere übergeht.

Handelt es sich um die ebenfalls durch Addition herbeigeführte Umwandlung von Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung, so verlangt das obige Princip, dass von den beiden mit einander verbundenen Eckenpaaren das eine ungeändert bleibt. Addiren wir daher Hydroxyl zu der *Fumar-* und *Maleïnsäure*, so erhält[3]) man aus



die Verbindungen



---

[1]) Berl. Ber. XII, 2122.

[2]) Loc. cit.

[3]) Lagerung der Atome im Raume, pag. 40.

das heisst, man erhält eine Verbindung von Art der Traubensäure im ersten, und eine von der Art der inactiven Weinsäure im zweiten Falle. Dies ist in der That bei der Oxydation der erwähnten Säuren durch Permanganat festgestellt worden.[1])

Wenn andererseits eine gesättigte Verbindung die inverse Umwandlung erfährt, so lässt sich die Constitution des entstehenden Körpers in analoger Weise voraussehen. Wählen wir die *Isodibrombernsteinsäure*,[2]) dargestellt durch Addition von Brom an die Maleïnsäure, welche daher der Formel

$$\begin{array}{ccc} & Br & \\ CO_2H & C & H \\ & | & \\ CO_2H & C & H \\ & Br & \end{array}$$

entspricht. Entziehen wir derselben Bromwasserstoff und schreiben wir, um das Resultat besser zu übersehen, die obige Formel

$$\begin{array}{cccc} & Br & & \\ CO_2H & C & H & \\ & | & & \\ Br & C & CO_2H & \\ & H & & \end{array}$$

so ist es klar, dass man erhalten wird

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & C & H \\ & \| & \\ Br & C & CO_2H \end{array}$$

also die Bromfumarsäure. Das Ergebnis ist merkwürdig: durch Bromaddition und nachherige Abspaltung von Bromwasserstoff gelangt man von der Maleïnsäurereihe auf die der Fumarsäure. Dieser Uebergang ist ganz allgemein und durch die Beobachtung regelmässig bestätigt worden.

---

[1]) Kékulé u. Auschütz: Berl. Ber. XIII, 2150; XIV, 713.

[2]) Étud. de dyn. chim. pag. 100.

Selbstverständlich stossen auch diese Erörterungen, welche sich auf die Stabilität der Molekel bei theilweiser Umsetzung gründen, wie auch sonst bei Structur-bestimmungen, auf einige widersprechende Thatsachen. Von diesen sind einige, wie der obige Fall von Bandrowski, durch Erkenntnis einer secundären Umwandlung berichtigt worden. Die Erklärung einiger anderer steht noch aus. Erwähnen wir, als von besonderem Interesse, die Umwandlung der *Isodibrombernsteinsäure* in *Traubensäure*[1]) und die der rechten *Weinsäure* in *Chlorfumarsäure*[2]) (durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids).

Betrachten wir nunmehr die wechselseitige Beeinflussung der die Molekel bildenden Gruppen, soweit dieselbe im Stande über die Structur von Isomeren eine Entscheidung zu fällen.

Es handelt sich zunächst um die Stabilität. Ebenso wie unsere Theorie die vollständige Gleichheit der Stabilität bei den Isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen durch die absolute Identität in der Molekel nach jeder Dimension erklärte, sieht sie im Allgemeinen eine Verschiedenheit bei den nicht gesättigten Isomeren vorher, weil sie daselbst eine Verschiedenheit nach den analogen Dimensionen voraussetzt. Von den Formeln

$$\begin{array}{l} R_1\,C\,R_2 \\ \quad\| \\ R_3\,C\,R_4 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} R_1\,C\,R_2 \\ \quad\| \\ R_4\,C\,R_3 \end{array}$$

darf im Allgemeinen behauptet werden, dass z. B. die zweite der stabileren Modification entspricht, wenn Grund zur Annahme vorhanden ist, dass R_1 eine stärkere Anziehung

---

[1]) Anschütz. Ann. Chem. Pharm. CCXXVI, 191; V. Meyer Berl. Ber. XXI, 264.

[2]) Kauder: Journ. f. prakt. Chemie XXXI, 33; Perkin Journ. Chem. Soc. 1888, 645. — Diese Säure soll sogar Drehungsvermögen besitzen.

auf R_1 und R_2 eine solche auf R_3 ausübt. So erscheint für die im Vergleiche mit der isomeren Maleïnsäure stabilen Fumarsäure die Formel

$$\begin{array}{l} H\,C\,CO_2H \\ CO_2H\,C\,H \end{array}$$

gerechtfertigt. Fügen wir jedoch hinzu, dass, abgesehen von der Schwierigkeit die Grösse dieser Anziehungen zu vergleichen, auch noch mit der Temperatur Rechnung zu halten ist. Da im Allgemeinen sich deren Erhöhung der gewöhnlichen Wirkung der chemischen Affinitäten widersetzt, so kann es geschehen, dass bei einer gegebenen Temperatur, also auch bei der gewöhnlichen, sich eine der erwarteten inverse Umwandlung vollzieht, während jene selbst erst bei niedereren Temperaturen eintreten würde. Das absolute Kriterium der Stabilität ist daher nicht die Umwandlung bei einer gegebenen Temperatur, sondern die grössere Bildungswärme. Denn bei Erniedrigung der Temperatur wird schliesslich die Isomere mit grösserer Bildungswärme vorherrschen.

Es giebt daneben Reactionen, welche über den Abstand zweier Gruppen in der Molekel ein Urtheil zu fällen erlauben. Wenn bei der einen Isomere zwei dieser Gruppen leicht eine gleichzeitige Umwandlung erfahren, während bei der zweiten das Entgegengesetzte stattfindet, so wird man dieselben im ersten Fall näher bei einander annehmen dürfen. So bildet die *Maleïnsäure* leicht ein inneres Anhydrid mit Hilfe ihrer beiden Carboxylgruppen und unterscheidet sich hierdurch sehr deutlich von ihrer Isomere. Ihr kommt daher die Formel zu

$$\begin{array}{l} CO_2H\,C\,H \\ CO_2H\,C\,H \end{array}$$

bei der die beiden Carboxyle einander benachbart sind.

Auch Bildungen von gewissen Körpern können Aufschlüsse ertheilen. So ist es z. B klar, dass die geschlossenen

Ketten, wie sie im *Benzol*, in der *Cinchomeronsäure*, in der *Pyromuconsäure* und im *Pyrrol* auftreten, sich der Anordnung der vier Kohlenstoffatome in der Maleinsäure nähern und von der ihrer Isomere verschieden sind. Auch sieht man in den angeführten Fällen bei energischen Zersetzungen die Maleïnsäure oder ihre Derivate entstehen. [1])

Es liegt schliesslich noch eine mehr oder minder indirecte Consequenz aus der benachbarten Stellung der Carboxyle in der Maleïnsäure vor. Diese Säure ist die stärkere: ihre Dissociationsconstante beträgt 1,17, die ihrer Isomere nur 0,093. [2]) Das Ansteigen dieser Constante durch die Nachbarschaft zweier negativer Gruppen ist eine regelmässig wiederkehrende Thatsache.

---

[1]) Kékulé u. Stecker: Ann. Chem. Pharm. CCXXIII, 170; Hill: Berl. Ber. XIII, 734. Bischoff u. Rach: Ann. Chem. Pharm. CCXXXIV, 86; Ciamician u. Silber: Berl. Ber. XX, 2594.

[2]) Ostwald: Zeitschrift für physik. Chemie III, 380.

II.

Stereochemie des Stickstoffs.

Die Entdeckung von Isomerieen bei den Benzildioximen

$$C_6H_5\ CNOH\ CNOH\ C_6H_5$$

durch V. Meyer und Goldschmidt[1]) bezeichnet einen neuen Abschnitt in der Stereochemie, die von da ab sich auch auf die Stickstoffverbindungen erstreckt. Es ist wahr, dass zunächst die Identität der Structur zweifelhaft schien und dass die Untersuchungen Beckmann's[2]) über die isomeren Oxime und über das Benzaldehyd sogar eine Verschiedenheit in der Structur der Benzildioxime anzudeuten schienen gemäss den Gruppirungen:

$$C - NH \quad \text{und} \quad C = N - OH$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

In der That gaben ihm die benzylirten Derivate mit Salzsäure zwei verschiedene benzylirte Hydroxylamine, welche bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure bezüglich das Benzylamin und das Benzyljodid lieferten, demgemäss den Formeln entsprachen:

$$HN\,(C_7H_7)\,OH \text{ und } H_2NO\,(C_7H_7)$$

---

[1]) Berl. Ber. XVI, 1616, 2176.
[2]) Berl. Ber. XXII, 1531.

Seitdem aber Goldschmidt[1]) festgestellt hat, dass die in Rede stehenden isomeren Oxime auf das Phenylisocyanat wie jeder andere hydroxylirte Körper reagiren — ein Additionsproduct liefern — ist die Identität der Structur nicht mehr zweifelhaft.

Ueberdies hat Auwers[2]) beobachtet, dass die Reaction,[3]) deren sich Beckmann bediente, um die erwähnten benzylirten Derivate zu erhalten nicht immer die normale Verbindung liefert, so dass die bei ihnen nachgewiesene Structurverschiedenheit nicht auf ein analoges Verhalten der ursprünglichen Oxime zu schliessen gestattet.

Bei der Erklärung dieser Thatsachen wurde nicht sofort der Stickstoff herbeigezogen. V. Meyer[4]) nahm zuerst eine durch folgende Formeln ausgedrückte Verschiedenheit an:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,C\,NOH \\ C_6H_5\,C\,NOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5\,C\,NOH \\ NOH\,C\,C_6H_5 \end{array}$$

womit er die Möglichkeit einer Art von Isomerie voraussetzte, welche bei den Kohlenstoffverbindungen im Allgemeinen wiederzufinden wäre.

Es ist richtig, dass bei den Derivaten dieses Elements von Zeit zu Zeit Isomerieen angekündigt wurden, welche durch die vorangegangenen Entwicklungen nicht erklärbar waren. Allein die Thatsache dieser Isomerie ist noch zweifelhaft. Speciell folgende Beobachtungen sind in dieser Beziehung wichtig:

Das *Isobenzil,* welches zuerst als ein isomeres Benzil betrachtet wurde, ist seitdem als das Dibenzoat des Tolallyls erkannt[5]):

---

[1]) Berl Ber. XXIII, 3113.

[2]) Die Entwickelung der Stereochemie 1890. Pag 71.

[3]) Behandlung mit Benzylchlorid und Natriumalkoholat nach Japp und Klingemann.

[4]) Berl. Ber. XXI, 784.

[5]) Klinger u. Standke: Berl. Ber. XXIV, 1264.

$$C_6H_5\,C\,.\,O\,.\,CO\,C_6H_5$$
$$\|$$
$$C_6H_5\,C\,.\,O\,.\,CO\,C_6H_5$$

Die *Allozimmtsäure,* welche als dritte Isomere der Zimmtsäure betrachtet wurde, scheint nach den neuesten Untersuchungen[1]) sich von der Isozimmtsäure nur durch die krystallinische Form zu unterscheiden; ihre Lösungen weisen dieselbe Leitfähigkeit auf, scheinen daher identisch zu sein.

Die Isomerie bei den *Tri- und Tetramethylbernsteinsäuren* ist widerlegt.[2])

Dass optische Activität und die damit verbundene Isomerie, bei der *Chlorfumar-* und *Chlormaleïnsäure* (Perkin[3]) und bei der *Oxybrenztraubensäure* (Will[4]) vorhanden ist, erscheint äusserst wenig wahrscheinlich, es bleibt daher nur noch die von Graebe[5]) entdeckte Isomerie bei der *Benzilmono-* und *Benzildicarbonsäure* $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CO\,C_6H_4\,(CO_2H)$ und $C_6H_4\,CO_2H\,.\,CO\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,(CO_2H)$ übrig. Aber hier nimmt auch V. Meyer[6]) als mögliche Ursache eine Structurdifferenz an, welche durch die Formel $C_6H_5\,.\,CO\,.\,C\,.\,OH\,(C_6H_4\,.\,CO\,.\,O)$ wiedergegeben wird.

An wohlbegründeten Thatsachen liegt daher nur sehr wenig vor, was eine neue Isomerieart bei den Kohlenstoffverbindungen nothwendig macht.

Gleichzeitig haben sich die Isomeriefälle bei den Stickstoffverbindungen rasch vermehrt, und auf Grund derselben ist von drei verschiedenen Seiten[7]) zu gleicher Zeit auf

---

[1]) Liebermann: Berl. Ber. XXIV, 1101.

[2]) Bischoff: Berl. Ber. XXIII, 13; XXIV, 1083.

[3]) Journ. Chem. Soc. 1888, 695.

[4]) Berl. Ber. XXIV, 406.

[5]) Berl. Ber. XXIII, 1344.

[6]) Berl. Ber. XXIII, 2081.

[7]) Willgerodt: Journ. f. pract. Chemie XXXVII, 449. Burch u. Marsh: Journ. Chem. Soc. 1889, 654. Hantzsch u. Werner: Berl. Ber. XXIII, 11. Es muss hinzugefügt werden, dass ich in den „Ansichten über organische Chemie" Braunschweig 1878, pag. 79 und ein wenig früher im „Maandblad

den Stickstoff selbst als deren Ursache hingewiesen worden. Seither ist jeder Zweifel in dieser Hinsicht verschwunden und V. Meyer[1]) selbst theilt diese Ansicht zum Mindesten in Bezug auf die Oxime.

Erwähnen wir zunächst die beobachteten Fälle:

I. Monoxime.

A. Aldoxime, (Aldehydderivate).[2])

Es sind dies die Benzaldoxime Beckmanns,[3]) um welche sich die seither gemachten Beobachtungen gruppiren: Derivate mittelst Substitution im Benzolkern, und zwar die isomeren p-Nitro[4]) und m-Nitroverbindungen[5]) sowie die Anisaldoxime[6]) C_6H_4 (OCH_3) CH . NOH (1.4); dann Derivate mittelst Substitution im Hydroxyl,[7]) und zwar acetylirte, methylirte, benzylirte u. a. Verbindungen.

Daneben sind noch zu erwähnen die Furfuraldoxime[8]), sowie das jüngst von Franchimont[9]) dargestellte isomere Aldoxim $CH_3CNOH.H$.

B. Ketoxime, (Acetonderivate).[2])

Es ist zu bemerken, dass die symmetrischen Acetone, wie der des Diphenyls, keine isomeren Oxime ergeben. Hin-

---

voor Natuurwetenschappen" 1877, pag. 109 analoge Ideen entwickelt hatte. Man sehe noch Werner: „Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen 1890" und „Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz" 1891; dann Vaubel: „Das Stickstoffatom" 1891.

[1]) Berl. Ber. XXIII, 2404.

[2]) Hantzsch. Berl. Ber. XXIV, 36, 3479.

[3]) Berl. Ber. XXII, 1531, 1588.

[4]) Goldschmidt u. Kjellin: Berl. Ber. XXIV, 2547, Behrend, 3088.

[5]) Hantzsch u. Ernst: Berl. Ber. XXIII, 2170.

[6]) Beckmann: Berl. Ber. XXIII, 2336.

[7]) Hantzsch: Berl. Ber. XXIV, 36, 3479.

[8]) Werner: Berl. Ber. XXIII, 2331.

[9]) Versl. en Mededell. Akad. Amsterdam. 1892.

gegen erzeugen solche fast regelmässig die Monosubstitutionsproducte dieses Acetons und zwar von Paraderivaten das Chlorid und Bromid,[1]) die Methyl-,[2]) Methoxyl-[3]), Aethyl- Propyl-, Isopropyl-, Amido-, und Oxyverbindung[4]); von den Metaderivaten das Chlorid[5]); von den Orthoderivaten das Methylsubstitut[4]). Schliesslich die Xylylphenylketoxime.[4])

Es sind ferner zu erwähnen die Thiënylphenoxime[6]) C_4H_3S . CO C_6H_5, das Oxim des Benzoïns[7]) C_6H_5 . CNOH . . CH_2 C_6H_5 und des Benzils[8]) C_6H_5 CNOH . CO . C_6H_5, der Phenylglyoxylsäure[9]) C_6H_5 . C . NOH . CO_2H, vielleicht auch noch die der beiden Carvoxime,[10]) schliesslich, als einzige Repräsentanten der Fettreihe von besonderem Interesse, die Bernsteinsäure-Monoxime[11]) CO_2H . CNOH . CH_2 . CO_2H.

II. Dioxime.

Es sind die Dioxime des Benzils, bei welchen die in Rede stehende Isomerie zu Tage trat. Man kennt jetzt deren drei.[12]) Nach und nach schlossen sich daran analoge Fälle von Verbindungen an, welche man als Substitutionsproducte dieser Dioxime betrachten kann, welche die neuen Gruppen im Benzolkern enthalten. Als solche wären anzuführen: Die

---

[1]) Auwers u. V. Meyer: Berl. Ber. XXIII, 2063.
[2]) Wegerhoff: Ann. Chem. Pharm. CCLII, 11.
[3]) Hantzsch: Berl. Ber. XXIV, 51, 3479.
[4]) Smith: Berl. Ber. XXIV, 4029.
[5]) Berl. Ber. XXIV, 51, 3479.
[6]) Berl. Ber. XXIV, 59.
[7]) Werner: Berl. Ber. XXIII, 2333.
[8]) Braun: Berl. Ber. XXII, 557.
[9]) Berl. Ber. XXIV, 41.
[10]) Goldschmidt u. Kisser: Berl. Ber. XX, 2071.
[11]) Cramer: Berl Ber. XXIV, 1195.
[12]) Goldschmidt u. Meyer: Berl. Ber. XVI, 1616, 2177; Auwers u. Meyer: XXI, 784.

p-nitrirte,[1]) die methylirte,[2]) methoxylirte und propylirte[3]) Verbindung, bei welchen allen man bisher zwei Isomere beobachtet hat. Auch die Verbindung C_6H_5 . CNOH . CHNOH, Phenylglyoxime, ist in zwei oder drei Formen erhalten.[4])

In der Fettreihe ist eine analoge Isomerie bei den Weinsäure-Dioximen[5]) CO_2H . CNOH CNOH CO_2H wiedergefunden worden und vielleicht auch, obwohl zweifelhaft, bei den Glyoximen[6]) HCNOH . CH NOH.

Die Entdeckung der obigen merkwürdigen Isomeriefälle hat auf's Neue die Aufmerksamkeit auf die Untersuchungen von Lossen[7]) über die Derivate der Hydroxylamine gelenkt. Das hauptsächlichste Ergebnis derselben ist die Entstehung dreier Isomeren durch Einführung zweier Benzoylgruppen (B) und einer Anisylgruppe (A) in verschiedener Reihenfolge. Solange man die Constitution jener Verbindungen durch die Formel $NO(B_2A)$ bezeichnete, waren diese Beobachtungen überraschend. Sie sind es nicht mehr, seitdem die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass das saure Radical, z. B. Benzoyl, nicht als solches in die Verbindungen eintritt, sondern zur Bildung eines Körpers C_6H_5 . C(OH) NOH führt. Jene Isomeren wären demnach:

$$C_6H_5\ C(OA)\ NOB;\ C_6H_5\ C(OB)\ NOA \text{ und}$$
$$C_6H_4\ (OCH_3)\ C(OB)\ NOB.$$

Was aber nunmehr Aufmerksamkeit verdient, ist, dass jedes dieser Derivate in einigen Modificationen erhalten worden ist; es wäre daher möglich, dass bei ihnen die den

---

[1]) Hausmann: Berl. Ber. XXIII, 531.
[2]) Stierlin: Berl. Ber. XXII, 376.
[3]) Hoffmann: Berl. Ber. XXIII, 2064.
[4]) Russanow: Berl. Ber. XXIV, 3497.
[5]) Söderbaum: Berl. Ber. XXIV, 1215.
[6]) Cramer: Berl. Ber. XXIV, 1198.
[7]) Ann. Chem. Pharm. CLXXI, 271; CLXXXVI, 1; CCLII, 170.

Oximen eigenthümliche Isomerie auftritt, obgleich bisher auch die Möglichkeit einer einfachen physikalischen Isomerie nicht ausgeschlossen ist. Bei der α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure $C_6H_5 . CNOH . OC_2H_5$ ist offenbar ersteres der Fall, da auch in den Acetylderivaten die Isomerie erhalten bleibt.[1])

Was die Darstellung dieser Isomerieën durch stereochemische Symbole anbetrifft, so muss zunächst der gemeinsame Charakter der citirten Verbindungen hervorgehoben werden. Bei den anderen zahlreichen und gut studirten Derivaten des Stickstoffs, wie den Aminen u. a. scheint die betreffende Isomerie zu fehlen: die dem widersprechenden Beobachtungen von Janowsky über die trinitrirten Azotoluole, über das Azoxytoluol und über die sulfonirten Derivate des Azobenzols sind für unrichtig erkannt worden[2]) und es bleiben in der Beziehung nur noch die isomeren Dinitrophenyl-Phenylhydrazine von Willgerodt[3]) übrig, deren Charakter übrigens noch nicht genügend festgestellt worden ist.

Man muss daher mit V. Meyer[4]) annehmen, dass es sich um eine eigene Isomerie der Hydroxylaminderivate handelt, und zwar bei denjenigen, wo der Stickstoff, doppelt an den Kohlenstoff gebunden, zwei verschiedene Gruppen fesselt. Die allgemeine Formel wäre:

$$(a, b)\ C = NOH$$

Aber in ebenderselben Abhandlung gelangt der Autor zur Auffassung einer Isomerie, welche auch bei der allgemeineren Formel

$$(a, b)\ C = Nx$$

---

[1]) Werner: Berl. Ber. XXV, 32.

[2]) Werner: „Ueber räumliche Anordnung etc." Pag. 25, 44. Ann. Chem. Pharm. CCLV, 310.

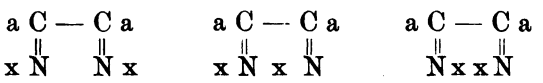
[3]) Journ. f. pract. Chem. XXXVII, 449.

[4]) Berl. Ber. XXIII, 2406, XXIV, 4226.

zu Tage tritt und sich thatsächlich in den isomeren Hydrazonen $C_6H_4(NO_2)C(CO_2H)N_2HC_6H_5$ [1]) und $C_6H_4(OCH_3)C(C_6H_5)N_2HC_6H_5$ [2]) zeigt. Dies ist auch die Grundlage der anderen Erklärungsversuche. [3]) Wie es scheint, treten bei Stickstoffverbindungen dann Isomerieen auf, wenn zwischen Stickstoff und Kohlenstoff Doppelbindung besteht, und die beiden an letzteren gebundenen Gruppen verschieden sind.

Was die molekulare Structur anbelangt, so darf als feststehend angenommen werden, dass die am Stickstoff befindliche Gruppe (x) sich nicht in der Verlängerung der diesen mit dem Kohlenstoff verbindenden Axe befindet, sondern bald nach der einen bald nach der anderen Seite abweicht. Dies vorausgesetzt, müssen, falls es sich nicht um spaltbare Verbindungen handelt, die beiden am Kohlenstoffe befindlichen Gruppen (a, b) sich in einer Ebene befinden, welche durch jene Axe und x geht, so dass sich nachstehende graphische Darstellung der Isomeren ergibt:

Die drei isomeren Benzildioxime wären demnach:



Neben den Untersuchungen über den Stickstoff in seinen dreiatomigen Verbindungen, mögen noch die neuesten For-

---

[1]) Fehrlin: Berl. Ber. XXIII. 1574.

[2]) Hantzsch u. Kraft: Berl. Ber. XXIV, 3527.

[3]) Man sehe pag. 113 Anm. 8.

schungen Le Bel's über die substituirten Salmiake erwähnt werden.

Es gelang diesem Chemiker zunächst [1]) die beiden isomeren Trimethylisobutylammoniumchloride herzustellen, welches Resultat an die von Ladenburg [2]) angekündigte jedoch von V. Meyer [3]) bestrittene Isomerie des Triaethylbenzylderivats erinnert. Diese erstere Isomerie zeigt sich im Chlorplatinat, welches zunächst in Nadeln krystallisirt, nach Umkrystallisirung aus Alkohol jedoch in Octaëdern erscheint. Diese Form erhält sich wenn man das Product kurze Zeit mit Silberoxyd behandelt, hierauf sättigt und wieder das Chlorplatinat auskrystallisiren lässt. Es entsteht aber die ursprüngliche Form wenn zunächst (längere Zeit) Schwefelwasserstoff zur Einwirkung gelangt, worauf wie oben verfahren wird. Es muss hinzugefügt werden, dass bei kleineren substituirenden Alkylen (Trimethylpropyl, Tripropylmethyl) die Isomerie nicht zum Vorschein kommt, weil wahrscheinlich die intramoleculare Umwandlung durch die Kleinheit der Gruppen selbst begünstigt wird. Bei den Oximen begegnet man in der That ganz derselben Erscheinung; die einfachsten derselben, wie das des Phenylmethylacetons, weisen keinerlei Isomerie auf.

Zu dieser Beobachtung fügte Le Bel [4]) eine zweite von grösstem Interesse hinzu, indem er die Spaltbarkeit des Isobutylpropylmethylaethylammoniumchlorids nachwies, welches Verbindungen mit Drehvermögen entstehen lässt, deren, wie es scheint, vier existiren. Hingegen haben zu keinem Resultate geführt die Spaltungsversuche mit Aethylpropyldimethyl-, mit Aethyldipropylmethyl-, mit Aethyldipropylisobutyl- und mit Aethylpropyldiisobutylammoniumchlorid.

---

[1]) Compt. rend. CX, 144.
[2]) Berl. Ber. X, 43, 561, 1152, 1634.
[3]) Berl. Ber. X. 309, 964, 978, 1291,
[4]) Compt. rend. CXII, 724.

Aus der Activität dieser Derivate darf gefolgert werden, dass beim Ammoniumchlorid sich die Atome nicht in einer Ebene befinden; während aus der Isomerie bei der Trimethylisobutylverbindung hervorgeht, dass die vier Wasserstoffatome keine identische Stellung in der Molekel einehmen können.

Autoren-Register.

Anderlini siehe Ciamician.
Anschütz 29, 31, 80, 108 s. auch Kékulé.
Arrhenius 74.
Autenrieth 83.
Auwers 52, 53, 112 s. auch V. Meyer.
Avogadro 5.
Baeyer 3, 90, 92, 93, 94, 95, 97.
Bakhuis Roozeboom 63.
Bamberger 28, 50, 60, 87.
Bandrowski 106, 108.
Barbieri siehe Schulze.
Baumann u. Fromm 88.
Beckmann 49, 111, 112, 114.
Beilstein 80
Beilstein u. Wiegand 83.
Le Bel, J. A., 1, 2, 3, 4, 17, 21, 23, 26, 28, 29, 30, 33, 34, 57, 76, 94, 119.
Berthelot 6, 20, 21, 30.
Beyerinck 25.
Bischoff 46, 52, 53, 81, 113.
Bischoff u. Hjelt 52.
Bischoff u. Rach 110.
Blank 81.
Bleibtreu 85.
Börnstein u. Herzfeld 19.
Bosshard siehe Schulze.
Bouchardat 54.
Bouchardat u. Lafont 45.
Braun 115.
Bremer 28, 31, 59.
Browne siehe Michael.
Brühl 86.
Burch u. Marsh 113.
Buri siehe Fittig.
Chancell 20.
Chautard 14.
Ciamician 52, 81.
Ciamician u. Anderlini 53.
Ciamician u. Magnanini 53.
Ciamician u. Silber 110.
Dessaignes 30, 34.
Dalton 5.
Deichmüller siehe Tolleus.
Delalande 85.
Van Deventer 25 s. auch J. H. van't Hoff.
Engel 28, 58.
Erdmann 81.
Erlenmeyer 28, 60, 80.
Erlenmeyer u. Stockmayer 84.
Ernst siehe Hantzsch.
Faworsky 81.
Fehrlin 118.
Fischer, E. 4, 14, 42, 43, 45, 49, 54, 55, 100—105.
Fischer u. Stahel 54.
Fitz 25.
Fittig 80, 84, 85.
Fittig u. Buri 81.
Fittig u. Krusemark 83.
Fittig u. Roeder 82.
Franchimont 114.
Friedel 91.
Friedländer 20, 99.
Friedrich 80, 82.
Fromm siehe Baumann.
Gaudin 6.
Geuther 82.
Goldschmiedt 22.
Goldschmidt 112 siehe auch V. Meyer.
Goldschmidt u. Kisser 115.
Goldschmidt u. Kjellin 114.
Graebe 113.
Griner 43. Die vier im Text angegebenen Verbindungen sind:
Allylpropenyltetrabromid.
Dipropenyltetrabromid.
Divinylglycolbromhydrat.
Divinylglycoltetrabromid.

Guye, P. A. 4, 20, 23, 66—74.
Haarmann siehe Tiemann.
Haller 14, 41, 44.
Hanhart 81.
Hantzsch 114, 115.
Hantzsch u. Ernst 114.
Hantzsch u. Kraft 118.
Hantzsch u. Werner 4, 113.
Haseloff siehe Roser.
Hausmann 116.
Hell u. Mayer 52.
Henninger 21, 52.
Hermann siehe Tollens.
Herrmann 3.
Herzfeld siehe Börnstein.
Hesekiel 20.
Hesse 22.
Hill 110.
Hinze 29.
Hjelt siehe Bischoff.
Van't Hoff, H. J. 31.
Van't Hoff, J. H. 1—4, 7, 21, 24, 25, 35, 76, 86, 95, 97, 105, 107, 113.
Van't Hoff u. van Deventer 61, 63.
Van't Hoff-Herrmann 39, 106.
Hoffmann 116.
Hofmann 16.
Holt 84.
Homeyer siehe Liebermann.
Janowsky 117.
Japp u. Klingemann 112.
Jungfleisch 14, 31, 32, 50, 87.
Just 23.
Kanonnikow 86.
Kauder 108.
Kékulé 16, 31, 87, 97.
Kékulé u. Anschütz 76, 107.
Kékulé u. Stecker 110.
Kiliani 14, 19, 43, 54, 55.
Kisser siehe Goldschmidt.
Kjellin siehe Goldschmidt.
Klingemann siehe Japp.
Klinger u. Standke 112.
Kolbe 6.
Körner u. Menozzi 28, 64.
Knoevenagel 53.
Kraft siehe Hantzsch.
Krakau 21.
Krusemark siehe Fittig.
Külz 18, 24.
Lachowicz 81.
Ladenburg 16, 19, 28, 41, 60, 119.
Lafont siehe Bouchardat.
Landolt 3, 22, 73.
Langbein 83.
Lewkowitsch 17, 28, 29, 34, 57, 58, 94.
Liebermann 84, 113.
Liebermann u. Homeyer 81.
Limpricht u. Schwanert 81.
Lossen 116.
Loydl 31.
Magnanini siehe Ciamician.
Maquenne 19, 29, 92.
Marsh 87 siehe auch Burch.
Mathews 91.
Mauthner. 3, 17, 18.
Mayer siehe Hell.
Melikoff u. Petrenko-Kritschenko 82.
Meunier 45.
Meyer, V. 4, 94, 108, 112—114, 117, 119.
Meyer, V. u. Anwers 53, 115.
Meyer, V. u. Goldschmidt 111, 115.
Meyerhoffer 63.
Michael 80, 82, 84.
Michael u. Browne 83.
Michael u. Wing 34.
Miller, von 21.
Minkowsky 18, 24.
Montgolfier 41, 44, 49.
Mourgues 33.
Nägeli siehe Schulze.
Onufrowicz 81.
Ossipoff 52.
Ostwald 32, 110.
Oudemans 73, 74.
Pasteur 2, 13, 14, 30, 31, 32, 43, 48, 51, 56, 57, 59, 61.
Paterno 2, 91.
Perkin 22, 85, 108, 113.
Petrenko-Kritschenko s. Melikoff.
Pictet 69.
Piutti 3, 14, 24, 32.
Plöchl 85.
Preusse u. Baumann 18, 24.
Priebs 85.
Przibytek 51.
Pückerts 46.
Purdie 32.
Rach siehe Bischoff.
Raoult 65.
Reese 19.
Reimer 52.
Reusch 12.
Roeder siehe Fittig.
Van Romburgh 19.
Roser 85.

Roser u. Haseloff 85.
Rügheimer 86.
Russanow 116.
Sarrau, E. 13.
Scacchi 61.
Schmidt 83.
Schulze, Barbieri u. Bosshard 18.
Schulze u. Bosshard 28, 34, 35, 58.
Schulze u. Nägeli 19.
Schwanert siehe Limpricht.
Silber siehe Ciamician
Smith 115.
Söderbaum 116.
Soret 13.
Staedel 61.
Stahel siehe Fischer.
Standke siehe Klinger.
Stecker siehe Kékulé.
Stierlin 116.
Stockmayer siehe Erlenmayer.
Stolz 82.
Szymanski siehe Tollens.
Tiemann u. Haarmann 55.
Tillmanns 52.
Tollens, Deichmüller u. Szymansky 24.
Tollens u. Hermann 19.
Tutton 58.
Vaubel 114.
Wagner 53.
Wallach 14, 29, 34, 45, 65.
Weger 21.
Wegerhoff 115.
Werner 114, 115, 117.
Wiegand siehe Beilstein.
Will 22, 113.
Willgerodt 113.
Wing siehe Michael.
Wislicenus 2, 4, 6, 17, 46, 76, 80 81, 83, 86, 95, 105, 106.
Wunderlich 95, 97.
Wurtz 19.
Wyrouboff 12, 61, 62, 64.
Zelinsky 53.
Zincke 47.
Zinin 81.

Sach-Register.

Acetaldehydderivate 89.
Acetylenderivate 87.
Acetylendicarbonsäure 105.
Acrylsäurereihe 82.
Active Verbindungen. Liste 15 ff.
Activität, optische. Ihre Bedingungen 32, 73.
Additionsmechanismus 105.
Aepfelsäure 14, 15, 28, 30, 31, 32, 33, 59, 65, 72.
Aethylamyl 15.
α- u. β-Aethylbenzhydroxamsäure 117.
Aethyldipropylisobutylammoniumchloride 119.
Aethyldipropylmethylammoniumchlorid 119.
Aethylidenmilchsäure 15, 58.
α-Aethylpiperidin 19, 28, 60.
Aethylpropyldiisobutylammoniumchloride 119.
Aethylpropyldimethylammoniumchloride 119.
Aldoxime 114.
Allosaccharinsäure 55.
Allozimmtsäure 113.
Allyl-Aethylbernsteinsäuren 46.
Allylpropenyltetrabromid 43.
Ammoniak, doppeltäpfelsaures 12, 31, 32.
Ammoniumchloride, substituirte 119, 120.
Amylaldehyd 67.
Amylalkohol, primärer 14, 15, 28, 34, 57.
Amylalkohol, secundärer 14, 17, 28, 57.
Amylbromid 69.
Amylchlorid 68, 69.
Amylderivate 15, 23, 68, 69.
Amyljodid, prim. 69.
Amyljodid, sec. 17, 33.
Amyloxyd 69.
Angelikasäure 46, 83.
Anisaldehydderivate 89.
Apiol 81.
Arabinose 19, 24, 42, 45, 102, 103, 104.
Arabinosecarbonsäure 19.
Arabit 19, 102, 104.
Asparagin 14, 15, 24, 28, 64, 72.
Asparaginsäure 15, 30, 33, 34, 58, 72.
Astrakanit, als Beispiel einer Umwandlung 63.
Asymmetrie bei einem Kohlenstoffatom 7; bei mehreren 39, bei ringförmigen Vbdgn. 90.
Asymmetrieproduct 66.
Atropasäure 41.
Atropine 41.
Azotoluole, trinitrirte 117.
Azobenzol, sulfonirtes 117.
Azoxytoluol 117.
Benzaldehyd 111.
Benzaldehydderivate 89.
Benzaldoxime u. Derivate desselben 114.
Benzallävulinsäuren 81.
Benzil 112.
Benzildicarbonsäure 113.
Benzildioxime 111, 115.
Derivate derselben 116.
Graphische Darstellung 118.
Benzilmonocarbonsäure 113.
Benzil-Oxime 115.
Benzoïn-Oxime 115.
Benzol 94, 110.
Benzolformel 94, 97.
Benzyl-Aethylbernsteinsäuren 46.
Benzylamin 111.
Benzyljodid 111.

Benzyl-Methylbernsteinsäure 46.
Bernsteinsäure 23, 25, 29.
Bernsteinsäure-Monoxime 115.
Bernsteinsäuren. Zweifach alkylirte B. 6.
  Ungleiche Alkyle 46.
  Gleiche Alkyle 52.
Bidesyl 53.
Bindung des Kohlenstoffatoms.
  Einfache 37.
  Doppelte 75.
  Dreifache 87.
Borneol 14, 16, 41, 44, 45, 46, 49.
Borneolarten 45.
Bornylphenylurethane 41.
Brassidinsäure 46, 84.
β-Bromacrylsäuren 82.
α-Bromcrotonsäure 83.
Bromfumarsänre 107.
Brommetacrylsäure 83.
Brommethylbernsteinsäuren 46.
Bromphenylmercaptursäure 59.
Bromzimmtsäuren 84.
Calcium, äpfelsaures 25.
Calcium, weinsaures 25.
Capronsäure 69, 15.
Carvoxime 115.
Charakter der Isomerie bei einem asymmetrischen Kohlenstoffatom 11.
Charakter der Fumar- und Maleïnsäure-Isomerie 78.
Chinasäure 16.
Chinin, Chinicin, Chinidin 48.
Chlorbenzolhexachloride 91.
α-Chlorcrotonsäure 83.
Chlorfumarsäure 22, 108, 113.
Chlormaleïnsäure 22, 23, 113.
Cinchomeronsäure 110.
Cinchonin, Cinchonicin, Cinchonidin 48.
Cinchonin, äpfelsaures 60.
Cinchonicin 59.
Citraconsäure 86.
Citradibrompyroweinsäuren 46.
Coniin 16, 28, 60.
Crotonsäure 24, 82.
Croton- und Isocrotonsäure. Addition von Brom an dieselben 46.
Crotonylendibromide 81.
Cumarin 85, 94.
Cumarsäure 85.
  Derivate, aethylirte u. methylirte 85.
Cymol 23.
Cystin 17, 18.
Dextrin 16.
Diacetylweinsäure 70.
  Metylester 68, 71, 72.
  Aethylester 71.
  Propylester 71.
  Isobutylester 71.
Diäthylbernsteinsäuren 52.
Diallylbromide 53.
Dibenzoylweinsäure 70.
  Methylester 71.
  Aethylester 71.
  Isobutylester 71.
Dibrombernsteinsäuren 52.
Dibrommaleïnsäure 106.
Dibromzimmtsäuren 85.
Dihydroterephtalsäuren 92, 93, 94.
Diispropylbernsteinsäuren 52.
Dimethyladipinsäuren 53.
Dimethylbernsteinsäuren 52.
Dimethyldioxyglutarsäuren 53.
Dimethylglutarsäuren 53.
Dinitrophenyl-Phenylhydrazine 117.
Dipenten 29, 34.
Dipentennitroderivate 29.
Dipententetrabromid 29.
Diphenylbernsteinsäuren 52.
Diphenylfumarsäure 86.
Diphenylmaleïnsäure 86.
Dipropenyltetrabromid 43.
Divinylglycolbromhydrat 43.
Divinylglycoltetrabromid 43.
Dulcit 15, 54.
Elaïdinsäure 46, 84.
Elektrolytische Dissociation 74.
Enantiomorphe Formen 12.
Erucasäure 46, 84.
Erythrit 51.
Erythritbromide 52.
Fumarsäure 22, 29, 31, 85, 105.
  Halogenderivate der F. und Maleïnsäure, mono- und bisubstituirte 86.
Furfurol 24.
Furfuraldoxime 114.
Gaïdinsäure 46, 84.
Galactonsäure 43.
Galactose 42.
Galactosecarbonsäure 19.
Gluconsäuren 49.
  Linke G. 43, 45.
  Rechte G. 43.
Glucosen 14, 15, 42, 100–105.
  Rechte und Linke G. 42.
  Formel 103.

Glucoside 16.
Glutaminsäure 14, 16, 35, 58.
Glutarsäuren. Zweifach alkylirte G. 46.
Glyoxime 116.
Gulonsäuren. Rechte u. Linke G. 43.
Gulose. Rechte u. Linke G. 42, 101, 102, 103, 104.
Glycerinsäure 17, 28, 58.
Glycole 47.
Hexachlorbenzole 91.
Hexahydrobenzoësäure 89.
Hexahydrophtalsäuren 90.
Hexaisophtalsäuren 91.
Hexamethylenderivate 89.
Hexylalkohol 19.
Hexylsäure 19.
Hydrobenzoïn 52.
Hydromellithsäure 88, 91.
Hydro-α-naphtylamin 28, 60.
α u. β-Hydropiperinsäuren 81.
Hydrosorbinsäure 84.
Hydroterephtalsäuren 90.
Hydroxylamine 111, 116.
Derivate derselben 116, 117.
Hyoscyamin 41.
Hypogäsäure 46, 84.
Inactive Gemenge 26.
Ihre Entstehung durch Erhitzen 34.
Inactiver nicht-spaltbarer Typus 30, 50, 90.
Inosit 29, 91, 92.
Methylderivate desselben 92.
β-Jodacrylsäuren 82.
Isapiol 81.
Isobenzil 112.
Isobidesyl 53.
α-Isobromcrotonsäure 83.
Isobrommetacrylsäure 83.
Isobutylpropylmethylaethylammoniumchloride 119.
Isobutylsalicylaldehydderivate 89.
α-Isochlorcrotonsäure 83.
Isocrotonsäure 82.
Isodibrombernsteinsäure 52.
Isohydrobenzoïn 52.
Isohydromellithsäure 88, 91.
Isohydrosorbinsäure 84.
Isosaccharinsäure 55.
Isozimmtsäure 84.
Kampher 14, 16, 44, 45.
Kamphersäuren 14, 16, 41, 46, 50, 86.
Kampholurethan 14.
Kartoffelstärke 16.
Ketoxime 114, Liste derselben 115.
Kohlenhydrate 16.
Kohlenstoffatom asymmetrisches 6, 7; Versinnbildlichung 9, 99.
Lactid 17.
Lactonbildung 96.
Lävulose 45.
Leitfähigkeit 110.
Leucin 17, 18, 34, 35, 58.
Leucinphtaloylsäure 19.
Limonen 34.
Limonentetrabromid 65.
Malamid 15, 23.
Maleïnsäure 22, 85, 105.
Formel 109.
Leitfähigkeit 110.
Mandelsäure 14, 17, 28, 34.
Malonsäure 22.
Mannit 14, 45, 54.
Hexachlorydrin d. Mannits 33.
Mannosaccharinsäuren 102, 104.
Rechte u. Linke M. 55.
Mannonsäure 49, 102.
Rechte und Linke M. 43, 45.
Mannose Rechte und Linke M. 42.
Menthol 49.
Mesaconsäure 86.
Mesodibrompyroweinsäuren.
β-Metahomosalicylsäure 29, 94.
Metahomotoluylsäure 29.
Metasaccharinsäuren 55.
Methyl-Aethylbernsteinsäure 46.
Methyl-Aethylglutarsäure.
Methylamyloxyd 69.
Methyl-Phenylbernsteinsäure 46.
Methyl-Propylglutarsäure 46.
Methylsalicylaldehydderivate 89.
Methoxytoluylsäure 94.
Milchsäuren 6, 9, 33.
Milchzucker 16.
Modelle 9, 38, 89, 90, 92, 93, 99.
Monobrombernsteinsäure 35.
Monochlorpropylene 80.
Monochlorzimmtsäuren 85.
Monoxime 114.
Natrium-Ammonium-racemat 81.
-tartrate 61.
Natrium-Kalium-racemate 64.
tartrate 64.
Nitrolamin des Limonens 45.

Nitrosochlorid des Limonens 45.
Nitrostilben 53.
Nitroweinsäure 35.

Oelsäure 46, 84.
Orthocumarate 85.
Orthodinitrostilbene 81.
β-Orthohomosalicylsäure 29.
Orthohomometoxybenzoesäure 94.
Orthotoluidin 29, 94.
Ortsbestimmung 99.
Oxalsäure 24, 29.
Oxybrenztraubensäure 22, 113.
Oxybuttersäure 18, 24, 95, 96
Oxyglutarsäure 16.

Papaverin 22.
Phellandrennitrit 65.
Phenose 92.
Phenylamidopropionsäure 19.
Phenylbrommilchsäure 28, 60.
Phenylcistin 18, 24.
bromirtes 18.
Phenylglyoxime 116.
Phenylglyoxylsäure-Oxime 115.
Phenylmercaptan 24.
Phenylurethane 46.
β-Picolin 20, 22.
Pinit u. β-Pinit 92.
α-Pipecolin 19, 28, 60.
Piperylenbromide 53.
Polymethylene 88, 97.
Propylalkohol 20, 21.
Propylenglycol 11, 28, 57.
Propylenoxyd 17.
Propylpiperidin siehe Coniin.
Pyromuconsäure 110.
Pyroweinsäure 35.
Pyrrol 110.
Pyrrolylenbromide 52.
Pseudobutylenbromide 81.
Quebrachit 92.

Ribose 19, 42.
Ringförmige Verbindungen 88.
Rohrzucker 16.
Rotationsvermögen 12.

Saccharin 19.
Saccharinsäure, inactive 55.
Saccharinsäuren 15, 54, 55, 101, 102, 103.
Rechte u. Linke S. 55.
Formel 104.
Salicylaldehyd 94.
Salmiake, substituirte siehe Ammoniumchlorid.
Scyllit 92.
Sorbit 45, 54.
Spaltbarkeit 27. Liste der gespalt. Vbdgn. 28.
Methoden der Spaltung 56. Spaltung von substituirten Salmiaken 119.
Stärke 25.
Stereochemie 1.
Stereomere 99,
mit einfacher Bindung 15—20
„ dopelter „ 80—87
in ringförmigen Verbdg. 89—94
bei Stickstoffderivaten 114—120.
Stickstoffverbindungen
Molekulare Structur 118, 120.
Graphische Darstellung 118.
Styrol 20, 21.
Styrol-Nitroderivat 84.
Symmetrische Formeln 50.

Talonsäure 43.
Taloschleimsäure 55.
Talose 42.
Tartramid 23.
Tartraminsäure 23.
Tartronsäure 22.
Terpene 14, 34, 65.
Terpentinöl 14, 16, 45.
Totrahydrobenzoësäurebromide 91.
α- u. β-Tetrahydroterpene 91.
Tetrahydroterephtalsäuren 92, 93.
Tetramethylbernsteinsäuren 113.
Tetroxyvaleriansäure 19.
Thermodynamische Erklärung der Compensation 35.
β-Thioaethylcrotonsäuren 83.
Thiënylphenoxime 115.
Thiënylphenoxime 115.
Tiophenylcrotonsäuren 83.
Tiglinsäure 46, 83.
Tolallyl-Dibenzoat 112.
Tolandibromide 81.
Tolandichloride 81.
Traubensäure 32, 34, 51, 108.
Molekulargewicht 65.
Triaethylbenzylammoniumjodide 119.
Trimethylaethylstibinjodid 20, 21.
Trimethylpropylammoniumchlorid 119.
Trimethylbernsteinsäuren 113.